

Doktori (Ph.D.) értekezés

**Határfelületi és kolloid kölcsönhatások montmorillonit, vas-oxid,
huminsav és kalciumion tartalmú összetett vizes diszperz
rendszerekben**

Majzik Andrea

Témavezető:
Prof. Dr. Tombácz Etelka
Egyetemi tanár



**Szegedi Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged, 2007**

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	3
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. SZILÁRD/FOLYADÉK HATÁRFELÜLET VIZES RENDSZEREKBEN	6
2.1.1. Felületi töltés kialakulás.....	9
2.1.2. Felületi töltés semlegesítés – elektromos kettősréteg	11
2.1.3. Töltéshordozó részecskék	14
2.2. RÉSZECSCKE-RÉSZECSCKE KÖLCSÖNHATÁSOK	16
2.2.1. DLVO elmélet	16
2.2.2. Diszpergált - aggregált állapot jellemzése, mérése	17
2.3. TALAJOK	21
2.4. AGYAGÁSVÁNYOK	22
2.4.1. Montmorillonit.....	24
2.4.2. Az agyagásványszuszpenziók reológiai tulajdonságai.....	25
2.5. VAS-OXIDOK	27
2.6. HUMUSZANYAGOK.....	28
2.6.1. Humuszanyagok adszorpciója ásványi részecskéken.....	32
2.6.2. Humuszanyagok hatása az ásványi részecskék szerkezetképzésére	34
3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	36
3.1 ANYAGOK	36
3.1.1. Na-montmorillonit szuszpenzió készítése	36
3.1.3. Magnetit szintetizálása	37
3.1.4. Hematit szintetizálása	37
3.1.2. Huminsav kinyerés és oldatkészítés	38
3.2. MÓDSZEREK.....	39
3.2.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok (XRD).....	39
3.2.2. Fajlagos felület meghatározása BET-módszerrel.....	39
3.2.3. Potenciometriás sav-bázis titrálások.....	39
3.2.4. Adszorpciós vizsgálatok.....	41
3.2.4.1. Szabad Ca^{2+} ionok koncentrációjának meghatározása	43
3.2.4.2. A huminsavhoz kötött és a szabad Ca^{2+} ionok koncentrációjának meghatározása EGTA-val való titrálással.....	44
3.2.4.3. UV-látható spektroszkópia.....	45
3.2.4.4. Spektrális paraméterek változása	45
3.2.5. Zeta-potenciál mérések.....	46
3.2.6. Reológiai vizsgálatok.....	47
3.2.7. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)	48
3.2.8. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	48
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	49
4.1. A MONTMORILLONIT, MAGNETIT, HEMATIT ÉS A HUMINSAV JELLEMZÉSE	49
4.1.1. A szintetizált vas-oxidok vizsgálata	49
4.1.1.1. Röntgendiffrakciós mérések.....	49
4.1.1.2. Részecskeméret és fajlagosfelület meghatározás.....	51
4.1.2. Potenciometriás sav-bázis titrálások.....	52
4.1.3. Az ásványi részecskék és a huminsav pH-függő töltésállapotának jellemzése.....	57
4.2. HATÁRFELÜLETI KÖLCSÖNHATÁSOK.....	59
4.2.1. A huminsav és a Ca^{2+} ionok adszorpciója az ásványi részecskék felületén	59
4.2.2. A HA adszorptív frakcionálódása.....	69
4.2.3. Az összetett rendszerek töltésállapotának jellemzése	70
4.2. KOLLOID KÖLCSÖNHATÁSOK	76
4.3.1. A montmorillonit szuszpenzió pH-függő szerkezeti vizsgálata	76
4.3.2. A huminsav és a kalciumionok hatása a montmorillonit szuszpenzió szerkezetére	82
4.3.3. A huminsav és a kalciumionok hatása az összetett, vas-oxidokat és montmorillonitot tartalmazó szuszpenziók szerkezetére	88
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	98
IRODALOMJEGYZÉK.....	108

1. Bevezetés

A talaj háromfázisú összetett rendszer, amely szervetlen (43-45%) és szerves (5-7%) szilárd komponenseket, valamint levegőt (5-20%) és vizet (30-45%) tartalmaz a talajok minőségétől függő mennyiségben. A talaj szilárd fázisának szerves anyagai közé tartoznak a kolloid méretű **humuszanyagok** és poliszacharidok. E fázis kisebb szemcseméretű ($<2\ \mu\text{m}$) ásványi komponensei képezik az agyagfrakciók csoportját, melyeket többek között szilikátok, **agyagásványok**, **oxidok**, hidroxidok, karbonátok, szulfidok és kloridok alkotják (Filep, 1988; Stefanovits, 1975).

A talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórészei az **agyagásványok**, melyek adszorpciós és ioncserélő képességük folytán jelentős szerephez jutnak a talajtani folyamatok szabályozásában, illetve a szilárd fázis vízzel szembeni viselkedésének alakításában. A duzzadó agyagásványok (szmektitok, pl. a montmorillonit) helyenként torzult rétegrácscsal rendelkeznek, jellemzőjük az izomorf, nem sztöchiometrikus helyettesítés a szerkezetüket alkotó tetraéderes és oktaéderes rétegeken belül. Az agyagásvány lamellák felületén kialakuló állandó negatív töltéseket a cserélhető kationok (szervetlen, szerves) kompenzálják a rétegek közötti térben (Filep, 1988; Van Olphen, 1963).

Mivel a talajszerkezet kialakulásában fontos szerepet játszanak a kolloid méretű **vas-oxid** részecskék is (Dixon & Schulze, 2002; Tombácz, 2003), így a talajszerkezetet felépítő részecskék összekapcsolódását modellező vizsgálataimhoz a talajtani szempontból jelentősebb vas-oxidok közül a hematitot ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) és a magnetitet (Fe_3O_4) választottam. A magnetit mágneses tulajdonsága miatt különleges jelentőségű. Széles körben használják az iparban és elektronikus eszközökben (pl. mágneses folyadékok a HiFi hangszórókban), újabban megjelent a gyógyászati alkalmazása is. A hematitot az iparban jellegzetes vörös színéből adódóan már az ókortól kezdve festékanyagként használják.

A **humuszanyagok** növényi és állati maradványok fizikai-kémiai és mikrobiológiai degradációja során képződő főként savas jellegű makromolekulás szerves anyagok keveréke, melyek a talajban, felszíni és talajvizekben is megtalálhatóak, oldott vagy precipitált formában. A kémiaiilag változatos szerkezetű, jó komplexképző tulajdonsággal rendelkező szerves makromolekulák számos előnyös hatással rendelkeznek, például növelik a talajok termőképességét, és napjainkban a humátok fémkomplexeinek humán felhasználása is ismeretes. Hátrányos tulajdonságuk, hogy szerves és fémszennyezőkkel kölcsönhatva

szolubilizáció (pl. hidrofób peszticidek), valamint komplex képződés (pl. réz, radioaktív izotópok) révén növelik oldhatóságukat, ezáltal komoly környezeti problémákat okoznak (Tipping, 2005; Filep, 1988; Stefanovits, 1975; Branciková et al, 1997; Tombác 2002, Choi 2006).

A talajban a humusz anyagok nem önállóan, hanem az ásványi szemcsékhez kapcsolódva fordulnak elő. Az ásványi szemcséket borítva olyan szerves réteggel fedett felület jön létre, melynek töltéstulajdonságai és aggregációs viselkedése más, mint a „tisztá” ásványi komponenseké, ezáltal a talajalkotó ásványi részecskék és a talajoldatokban lévő oldott és diszpergált anyagok közötti kölcsönhatás is megváltozik, így a humuszanyagok a környezeti folyamatokban meghatározó szerepet játszanak. Amikor a talaj pH értéke nagyobb mint 6, a humuszanyagok polianionok formájában vannak jelen, ezért a negatív töltésű funkciós csoportok és az agyagásványok szintén negatívan töltött felülete közötti taszítás miatt nem tudnak összekapcsolódni. Az éleken elhelyezkedő Al-OH csoportokon keresztül jöhet csak létre kapcsolat komplexképződés révén. Mivel a talajban jelen vannak különböző szerkezetképző ionok (pl.: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) is, így kation hidakon át a szerves és szervesetlen komponensek összekapcsolódhatnak (Filep, 1988; Prado & Airol di, 2003; Li et al, 2002). A szerkezetképző ionok (főként a Ca^{2+}) ezáltal befolyásolják a talaj morzsalékosságát és minőségét.

Tanszékünkön a talajokban is megtalálható ásványi és szerves anyagok kolloid kölcsönhatásaival kapcsolatos kutatások már régóta, több évtizede folynak. Diplomamunkásként a hektorit agyagásvány mesterségesen előállított változatának az optigélnak vizsgálatával valamint ZnO -dal ill. Zn(OH)_2 -al képzett kompozitjának előállításával és tulajdonságainak feltárásával foglalkoztam egy kozmetikai kutatás keretén belül. Már ekkor érdekelni kezdtek a huminsavakkal, ill. talajokkal kapcsolatos kutatások, melyhez doktoranduszként csatlakozhattam.

A kutatásaim során – modellezve a talaj összetételét – a határfelületi és kolloid kölcsönhatásokat tanulmányoztam Na-montmorillonit, huminsav, vas-oxid (magnetit, hematit) és kalciumion tartalmú összetett vizes diszperz rendszerekben, laboratóriumi körülmények között előállított anyagokkal, talajreleváns összetételeket alkalmazva, hogy a tapasztalatok alapján a talajszerkezetre, a szerkezet romlására, és annak lehetséges javítására következtetéseket tudjunk levonni, segítve ezzel a talajminták esetén kapott eredmények értelmezését.

Munkám során célom volt:

A tőzezből kinyert huminsav és a bentonitból elkülönített Na-montmorillonit disszociációs és ionmegoszlási folyamatait, a kalciumionok huminsavra gyakorolt hatásait, valamint a hematit és magnetit részecskék töltésállapotának ionerősség függését sav-bázis potenciometriás titrálás segítségével jellemezni.

A magnetit és a hematit nanorészecskéket röntgendiffrakciós (XRD), N₂-adszorpciós és transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) módszerekkel jellemezni.

A huminsav adszorpcióját tanulmányozni agyagásvány, valamint agyagásvány/vas-oxid kompozitokon kalciumionok jelenlétében.

A huminsav adszorpció során bekövetkező frakcionálódását vizsgálni.

Az adszorpció után az oldatfázisban lévő szabad, szilárdfázishoz kötött, valamint a huminsav által komplexált kalciumion mennyiségét meghatározni kalciumion-szelektív elektród segítségével valamint egy specifikus komplexképzővel (EGTA-val) való titrálással.

A huminsav, a Na-montmorillonit, a magnetit és a hematit részecskék valamint a két illetve három komponenst tartalmazó biner ill. terner rendszerek részecskéinek töltéstulajdonságait vizsgálni.

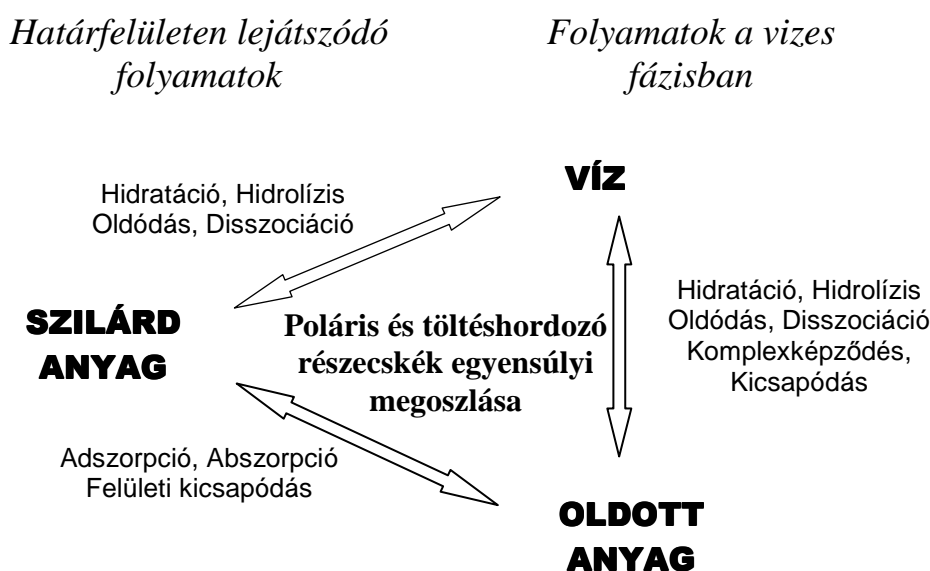
A huminsav diszpergáló valamint a kalciumionok aggregáló hatását vizsgálni reológiai módszerrel, valamint pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos (SEM és TEM) felvételek alapján következtetéseket levonni a kialakult szerkezetről.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szilárd/folyadék határfelület vizes rendszerekben

A szilárd és a folyékony fázisok (S/L) között kialakuló határréteg tulajdonságai mind a szilárd, mind a folyadék fázistól eltérőek. A S/L határfelület a szilárd anyag, az oldott anyag és az oldószer között lejátszódó különböző egyensúlyi folyamatok eredményeként alakul ki, ide tartoznak a hidratáció, hidrolízis, a funkciós csoportok reakciói, a fizikai és kémiai adszorpció, abszorpció, komplexképződés és a felületi kicsapódás.

A vizes rendszerekre a következő egyensúlyok írhatók fel:



1. ábra: A S/L határfelület és a homogén fázis lehetséges egyensúlyi folyamatai vizes közegben (Tombác, 2002, 2003; Illés, 2005).

A S/L határfelületeken lejátszódó adszorpció és ioncsere nagy jelentőségű. Az adszorpciót létrehozó erők nagysága, jellege és a megkötődés mechanizmusa különböző lehet. A fizikai adszorpció esetében van der Waals-erők és hidrogénkötések alakulhatnak ki a töltés nélküli ionpárok, molekulák és fémorganikus komplexek között. A kemisorpció és a komplexképződés során koordinációs és más kémiai kötések jöhetnek létre, amelyek az egyes anyagok immobilizálásában játszanak fontos szerepet. Az ionadszorpció a különböző töltésű ionok és ionpárok elektrosztatikus visszatartásában jelentős.

Folyadék fázisból történő adszorpció esetén az adszorbens felülete mindig teljesen borítottnak tekinthető és a felületi erőhatások következtében megváltozik a határfelületi

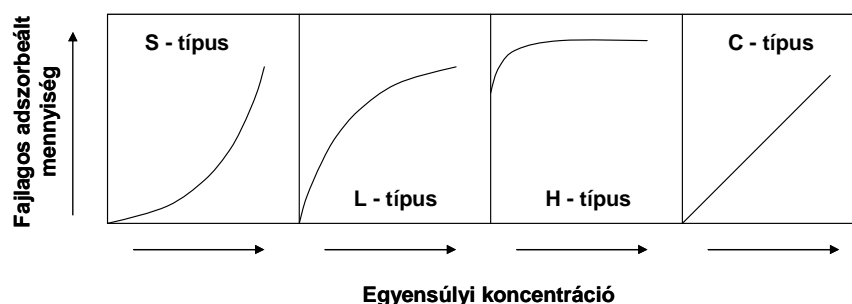
fázisban a komponensek aránya a vele egyensúlyban lévő folyadék halmazállapotú tömbfázishoz képest.

Híg oldatokra az egységnyi (1 g) adszorbensen adszorbeált anyag mennyisége (n^σ , fajlagos adszorbeált mennyiség) a

$$n^\sigma = V (c_0 - c_e) / m$$

összefüggéssel adható meg, ahol m az adszorbens tömege, amelyre V térfogatú és c_0 koncentrációjú vizsgálandó oldatot juttatunk, c_e pedig a vizsgálandó anyag mérésével meghatározott egyensúlyi koncentrációja. Ez az összefüggés akkor használható, ha a komponensek parciális móltérfogata egymással megegyező, vagy a preferáltan adszorbeálódó komponens koncentrációja a tömbfázisban elhanyagolhatóan kicsi a másik komponenshez képest (Patzkó Á. (szerk.), 1996).

Az adszorpciót a mennyiségi viszonyok szempontjából adszorpciós izotermákkal jellemezhetjük. Ezek állandó hőmérsékleten és egyensúlyi állapotban az egységnyi adszorbens által adszorbeált mennyiség és a tömbfázis egyensúlyi összetétele közötti kapcsolatot jelentik. Giles és munkatársai osztályozták (Filep, 1988; Patzkó, 1998) a híg oldatokból történő adszorpció esetén kapott függvényeket. Az izotermák kezdeti szakaszának alakja szerint megkülönböztetnek S-, L-, H- és C-típusú izotermát (2. ábra). (A bonyolultabb izotermák e négy fő osztályhoz alcsoportot rendelve jellemezhetők.) A szerzők szerint ezek az osztályok az adszorptívum adszorbenshez való kötődési affinitását mutatják. Az izotermák alakja nem bizonyítja az adszorpció mechanizmusát, csak utalhat rá (McBride, 1994).



2. ábra: A Giles-féle izoterma típusok

Az S-típus esetén a már adszorbeált molekula segíti a továbbiak adszorpcióját (kooperatív adszorpció), az adszorbens és az oldott molekula között kisebb mértékű a kölcsönhatás, mint az adszorbátum molekulák között. Az adszorbátum kis felületen érintkezik az adszorbenssel, így azok a felületen szabályos rendben, a feltételezés szerint többnyire arra merőlegesen helyezkednek el. Erős a versengés a kötőhelyekért az adszorptívum és az oldószer molekulái között. L-típus akkor alakul ki, ha az adszorbátum erősen kötődik a felületen és nincs laterális

kölcsönhatás, a kezdeti megkötődés után egyre nehezebb az adszorptívumnak üres kötőhelyet találni. A molekulák elhelyezkedésére valószínűsítik, hogy a felület síkjával párhuzamosak és nincs erős versengés az oldószer molekuláival. A H-típusú izoterma esetén a molekula affinitása olyan nagy a felülethez, hogy a híg oldatból minden adszorptívum molekula adszorbeálódik. A kötőhelyek telítődése után az izotermán egy vízszintes plató jelentkezik, azaz ebben a tartományban állandó a megkötődő mennyiség. A C-típusnál az adszorptívumnak az oldószer és a felület közötti megoszlása állandó az izoterma kezdeti szakaszán, minél több molekula adszorbeálódik, annál több kötőhely alakul ki.

A kísérletileg meghatározott görbéket tapasztalati izotermaegyenletekkel vagy különböző feltételezéseken alapuló elméleti összefüggésekkel lehet leírni. A felhalmozódott anyag mennyiségét az adszorbens tömegegységére (esetleg felületegységére) vonatkoztatott fajlagos adszorbeált mennyiséggel szokták megadni. Leggyakoribbak a kétparaméteres leírások. Legegyszerűbb esetekben a kapott kísérleti eredmények a Langmuir vagy az empirikus Freundlich izotermákkal írhatók le (Szántó, 1995). Az első, világos modell alapján levezetett izotermaegyenlet Langmuirtól származik (Szántó, 1995). A Langmuir izoterma a következő megfontolásokon alapszik:

- Egymástól független, azonos erősségű vonzási helyeken, az ún. aktív helyeken történik az adszorpció.
- Az adszorpció kötési erőssége minden kötőhelyen ugyanakkora, függetlenül attól, hogy a szomszédos aktív hely foglalt-e vagy sem, azaz a kötőhelyek energetikailag homogének és az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás.
- Az adszorpció során monomolekulás réteg alakul ki.

A *Langmuir izoterma* a következő összefüggéssel írható le:

$$n^{\sigma} = n_m^{\sigma} K c_e / (1 + K c_e)$$

ahol az n^{σ} a fajlagos adszorbeált mennyiség, K a Langmuir – egyensúlyi állandó, n_m^{σ} a monomolekulás adszorpció kapacitás, c_e az oldat egyensúlyi koncentrációja.

Az egyenlet a telítési jellegű kísérleti izotermákat nem írja le kellő pontossággal az egész koncentráció-tartományban, hiszen az izoterma levezetésének feltételei nem mindenben helytállóak. Ennek ellenére kellő óvatossággal a fajlagos felület becslésére is használható.

2.1.1. Felületi töltés kialakulás

A vizes fázissal érintkező, szilárd részecskék felületén elektromos töltések halmozódnak fel az oldat ionjainak a határfelületi réteg és a tömbfázis közötti megoszlása miatt, és a vízben diszpergált részecskék töltéshordozóvá válnak. A felületi töltések kialakulásának mechanizmusára különböző koncepciók ismertek az irodalomban. Például Everett (Everett, 1988) könyve szerint a szilárd anyagok részecskéi öt különböző módon tehetnek szert töltésekre:

- Felületi csoportok disszociációja (pl. az oxidok savas vagy bázikus csoportjainak disszociációja negatív vagy pozitív töltésű felületi helyeket eredményez)
- Ionok eltérő oldódása a rosszul oldódó ionkristályok felületéről (pl. ezüst-ionok) preferenciális oldódása az ezüst-halogenidek esetén)
- Izomorf szubsztitúció (pl. a Si-ionok helyettesítése Al-ionokkal az agyagásványok tetraéderes rétegeiben negatív felületi töltéseket hoz létre)
- Töltéshordozó kristályfelületek (pl. a kaolinit kristályok élei)
- Specifikus ionadszorpció (pl. a felületaktív ionok specifikus adszorpciója)

A mechanizmusokat tekintve ezek olyan különböző folyamatok, mint a disszociáció, az adszorpció és az oldódás, amelyek spontán játszódhatnak le a szilárd/víz határfelületen, kivéve a kristályrács hibákat, amit izomorf szubsztitúciónak is neveznek. Az 1.ábrán bemutatott határfelületi egyensúlyok jöhetnek létre, amikor a szilárd részecskéket a vizes fázisba helyezzük. Ezekben a folyamatokban meghatározó a szilárd fázis minősége. A szilárd anyag kémiai tulajdonságai szerint játszódhatnak le a vizes oldat összetétele által befolyásolt határfelületi folyamatok. Ezek eredményeként kialakul a töltéshordozó határfelület, amely in situ befolyásolja az ionok megoszlását a határfelületi réteg és az egyensúlyi vizes fázis között, így hatása van a határfelületi egyensúlyokra is.

A diszpergálódott szilárd részecskék felületi töltései lehetnek állandóak (permanens, szilárd fázisban rögzített) és változóak (a vizes fázis összetételétől függően) (Sposito, 1992; Tombácz, 2002; 2003). Az állandó töltések kialakulása például a nem sztöchiometrikus ion-helyettesítések eredménye, mely az agyagásványok és a zeolitok esetében jellemző. Ennek során a rétegszilikátok oktaéderes ill. tetraéderes rétegében a központi Al^{3+} , ill. Si^{4+} ionokat kisebb vegyértékű kationok helyettesítik, így a rácsban található O^{2-} és OH^- ionok negatív töltésfeleslege megmarad, amely az agyagásvány bázislapjain állandó negatív töltést okoz. A változó töltések a szilárd anyag felületén található aktív-helyek, ill. funkciós csoportok (pl. hidroxil-, karboxil-, fenolos hidroxil és aminocsoportok) protonálódási (ill. deprotonálódási)

reakcióiból származhatnak. A változó töltések kialakulására a rétegszilikátok élein, az oxidok és hidratált oxidok (pl.: hematit, magnetit), valamint a szerves anyagok (pl.: huminsav) esetén van lehetőség. A szilárd anyag minőségén túl a képződő töltés előjelét és nagyságát a potenciál-meghatározó ionok oldatbeli aktivitása határozza meg.

Az oxid-típusú felületek esetén a H^+ és a OH^- a potenciál-meghatározó ion, ezért a felületi töltést ezek oldatbeli aktivitása, a pH határozza meg (Lyklema, 1991). Minden oxidra jellemző sajátosság a nulla töltésállapot helye (PZC, point of zero charge). Ennél a pH értéknél a felület nettó töltése nulla, ugyanis a pozitív és a negatív töltések egyenlő számban vannak jelen a felületen. Az amfoter karakterű felületek jellemzéséhez igen fontos adat a PZC értéke, ugyanis ez az oxidok anyagi minőségétől függő egyedi tulajdonság. Indifferens elektrolit jelenlétében a nulla töltéspontot meghatározhatjuk potenciometriás titrálással. Elektrokinetikai potenciálméréssel az izoelektromos pont (IEP, isoelectric point) határozható meg. Indifferens elektrolitok oldataiban diszpergált oxidok esetében a PZC és az IEP értékei megegyeznek.

Oxidok esetén a felületen felhalmozódó H^+ és OH^- ionok Gibbs többletének (a felületi többletkoncentráció, mol/m^2) különbségével ($\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}$, másnéven nettó felületi proton többlet) definiáljuk a felületi töltéssűrűséget (σ_0 , mértékegysége: C/m^2), a képletben szereplő F a Faraday-állandó. A nulla nettó felületi töltésnek megfelelő pH, azaz a PZC esetén $\sigma_0 = 0$.

$$\sigma_0 = F * (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})$$

A felületi potenciál a felületnek az érintkező folyadék tömbfázishoz viszonyított potenciálja (a felülettől végtelen távolságban az egyensúlyi tömbfázisban a potenciál zérus). A felületi töltés előjele megegyezik a felületi potenciáléval, bár a töltéssűrűség nagyságát jelentősen befolyásolja a nem specifikusan adszorbeálódó indifferent elektrolitok jelenléte, mivel ezek ellenionjai az elektrosztatikus vonzás következtében a töltött felülethez közeli rétegben felhalmozódnak és leárnýékolják a már létrejött felületi töltést.

A felületi potenciál (ψ_0) nagysága a potenciál-meghatározó ionok egyensúlyi aktivitásától függ a Nernst-egyenlet szerint, ahol R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet:

$$\psi_0 = K_{ion} + RT/F * \ln [ion]$$

Ezeknél a felületeknél lehetséges egy anyagi minőségre jellemző referenciaállapot definiálása, amikor létezik a felülettel egyensúlyban lévő potenciál-meghatározó ionoknak egy olyan aktivitása, amelynél a $\psi_0 = 0$, azaz a PZC-nél. Ez alapján a fenti egyenletet átrendezve a következő összefüggéshez juthatunk:

$$K_{ion} = - RT/F * \ln [ion]_{PZC}$$

Mivel oxidok esetében a potenciál-meghatározó ionok a H^+ és OH^- ionok, ezért mind a felületi potenciál, mind a nulla töltésállapothoz rendelt referenciapont is a H^+ aktivitásától, tehát a közeg kémhatásától függ.

$$\psi_0 = RT/F * \ln [H^+]/[H^+]_{PZC}$$

$$\psi_0 = 2,303 * RT/F * (pH_{PZC} - pH)$$

A felületi töltés mennyiségének és előjelének jellemzésére alkalmas a potenciometriás titrálás. A módszer alapját a potenciál-meghatározó ionok felületi többlet koncentrációjának meghatározása képezi, mely a szilárd anyaggal egyensúlyban lévő elektrolitoldatban a H^+ és OH^- -ionok anyagmértékének meghatározásán keresztül történik (Tombácz, 2003).

2.1.2. Felületi töltés semlegesítés – elektromos kettősréteg

A szilárd anyag felületén a funkciós csoportok disszociációjának eredményeként jönnek létre a töltéshordozó felületi aktív helyek. A felületen rögzített töltések sokasága a felületi potenciál kialakulásához vezet, lokális elektrosztatikus teret létrehozva. A felületi potenciál a felület és az érintkező folyadék tömbfázishoz viszonyított potenciálja. Hidratált oxid-típusú felületek esetén a változó töltést hordozó részecskék felületi potenciálját a H^+ és OH^- ionok oldatbeli aktivitása határozza meg. Vizes közegben adott pH-n a felületi potenciál nagysága és előjele jellemző a vizsgált fém-oxidra, melynek értéke a PZC-nél nulla, ennél alacsonyabb pH-kon pozitív, nagyobbaknál negatív érték.

A felület töltését a felületközeli rétegben található ellenionok semlegesítik. A kettősréteg külső, diffúz részében az ellenionoknak nagyobb, míg a ko-ionoknak kisebb a koncentrációjuk, mint az egyensúlyi tömbfázisban. A határfelület diffúz rétegében a potenciál exponenciálisan változik:

$$\psi = \psi_0 * e^{-\kappa x}$$

ahol ψ_0 a felületen, ψ az adott helyen mérhető potenciál, x a felülettől mért távolság, κ a kettősréteg fiktív vastagságának, a Debye távolságnak a reciproka, az egyéb paraméterek mellett az ionerősségtől függő állandó. Az elektrolitkoncentrációt növelve a κ állandó értéke növekszik, ennek eredményeként a felületi töltések kisebb távolságon belül kompenzálódnak. Az elektrolitkoncentráció csökkenése pedig az ellenkező hatást váltja ki és a diffúz réteg vastagsága nő. A három, vagy többértékű ionok esetében előfordulhat az áttöltés jelensége,

vagyis az ellenionok nem csak kiegyenlítik a felület töltését, hanem túlsúlyba kerülve (Szántó, 1995; Hunter, 1989) áttöltik a felületet.

A szilárd/folyadék (S/L) határfelületen kialakuló elektrosztatikus tér jellemzésére többféle modell született, melyeket két csoportba sorolhatunk, a klasszikus, az egyszerű elektrosztatikus, valamint a kombinált kémiai és elektrosztatikai közelítések, köztük az utóbbi évtizedekben nagyon elterjedt felületi komplexképződési modellek (SCM) (Tombácz, 2003).

A klasszikus modellek közül a legegyszerűbb a Helmholtz-féle síkkondenzátor modell, amely lineáris potenciálesést feltételez a szétválasztott töltések két végtelen síkja között. A diffúz kettősréteg modell (Gouy-Chapmann) is kettő, felületi és diffúz részre osztja az elektromos kettősréteget (electric double layer, amit rövidítve gyakran EDL-ként használnak). A részecske felülethez tartoznak a felületi töltések, az egységnyi felületre vonatkoztatott mennyiségük a felületi töltéssűrűség, σ_0 , és a diffúz rétegben elhelyezkedő ellentétes előjelű töltések sűrűsége pedig σ_d . A felületi töltés kiegyenlítésre felírható az elektroneutralitás feltétele:

$$\sigma_0 + \sigma_d = 0$$

A diffúz kettősréteg közelítés olyan részecskék körüli elektrosztatikus tér leírására alkalmazható, amelyek felületén vagy a rácshibából származó állandó töltések vannak jelen (pl. a montmorillonit, mint az állandó felületi töltéssűrűségű végtelen sík lapok tipikus esete (van Olphen, 1963), vagy a potenciál-meghatározó ionok adszorpciójával alakulnak ki a töltések (pl. az Ag^+ -ionok az AgI felületen, mint egy példa az állandó potenciálú töltéshordozó részecskékre (Lyklema, 1991) és az indifferens ionok diffúz felhője kompenzálja a felület töltését. A Gouy-Chapmann modell elméleti elektrosztatikai közelítés, azaz pontszerű töltéseket tételez fel és a közeget dielektromos kontinuumnak tekinti.

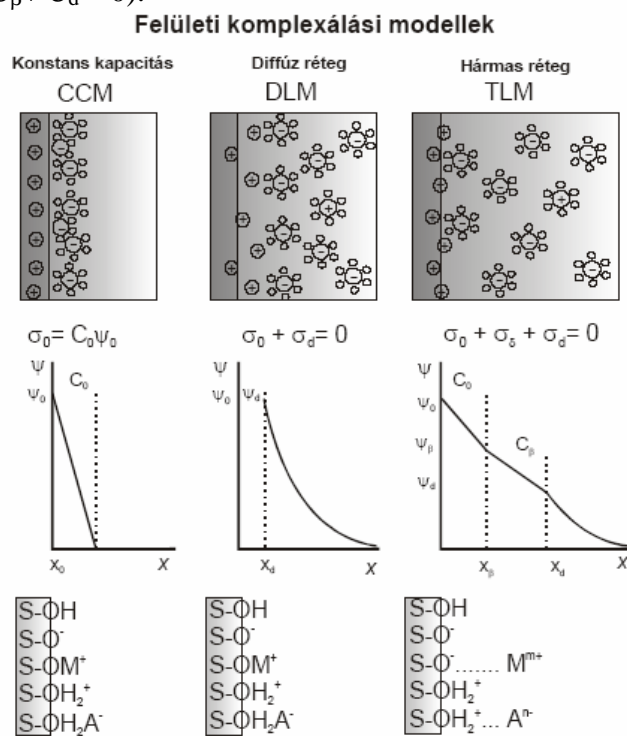
A Stern-modell az, amely már figyelembe veszi az adszorpciót, a felületi réteg szerkezetét. A Stern-Graham-modell pedig a határfelületen hármásréteget (két lineáris és egy exponenciális potenciálesést) tételez fel. A legvalószínűbb közelítést a határfelületi rétegről a napjainkban leggyakrabban használt felületi komplexképződési modellek („Surface Complexation Models”, elterjedt rövidítése: SCMs) adnak. A konstans kapacitás (CCM), a diffúz kettősréteg (DLM), valamint a hármásréteg modell (TLM).

Mindhárom SC modellben (3. ábra) feltételezik, hogy a felülettel asszociált töltéseket a felülettől véges távolságon belül felhalmozódó ellenionok töltései semlegesítik. A konstans kapacitás és a diffúz-réteg modellben az összes specifikusan adszorbeált ion a felületi töltéshez (σ_0) járul hozzá, amelyet az ellentétes töltésű ionok semlegesítenek.

A CCM töltés-potenciál összefüggése ($\sigma_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa \psi_0$) lineáris.

A DLM feltételezése szerint az EDL diffúz részében helyezkednek el az ellenion töltések (σ_d) és érvényesül az elektroneutralitás ($\sigma_0 + \sigma_d = 0$).

A TLM az adszorbeálódó ionok két felületközei síkját különbözteti meg. A specifikusan adszorbeálódó H^+ - és OH^- -ionok felületi specieszei a legbelső részhez tartoznak, amely σ_0 töltéssűrűséggel jellemezhető, míg az adszorbeálódó más ionok egy σ_β töltéssűrűségű külső síkban helyezkednek el. Mivel a specifikus ionok komplexképződési reakciói a felület rögzített helyein játszódnak le, a felületen töltések sokasága halmozódik fel, így a felületről az oldatfázis felé kiterjedt, elektrosztatikai tér jön létre, amelyben a legkülső diffúz részben lévő ellenionok töltése (σ_d) biztosítja az elektroneutralitást. Az ellenionok megoszlását is a specifikusan adszorbeált ionok irányítják. A három réteg töltésegyensúlyára felírható az elektroneutralitás ($\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$).



Felületi specieszek oxidokon

3. ábra: A felületi komplexképződési modellek (SCM) sematikus bemutatása: töltésmegoszlás (fent) és potenciálesés (középen) a felületközei térben (néhány nanométeres távolságon belül), hipotetikus felületi részecskék oxid/víz határfelületén (lent)(Tombácz, 2003).

A felületi komplexképződési modellek töltéshordozó határfelületében feltételezett töltésmegoszlást, az adott EDL modellben feltételezett potenciálesést sematikusán a 3. ábrán mutatom be. Az ábra alsó részén néhány, a vízben diszpergált oxid részecskék felületén valószínű részecske látható, amelyek az oxid/víz határfelületen lévő felületi helyeken (SOH)

keletkeznek a vizes fázisból származó H^+ -ionok specifikus adszorpciójával, ill. a kationok (M^{m+}) és anionok (A^{n-}) komplexképződésként kezelt kölcsönhatásával (Tombác, 2003).

2.1.3. Töltéshordozó részecskék

A töltéshordozó részecskék elmozdulásakor a részecskék körüli lokális elektrosztatikus tér deformálódik, az elektromos kettősréteg két része egymáshoz viszonyítva elmozdul. A töltést hordozó szilárd/folyadék határfelületet tartalmazó rendszerekben a részecske vagy folyadék – elektromos erőter (elektrooszmózis és elektroforézis) vagy mechanikai erő (áramlási és ülepedési potenciál) hatására történő – elmozduláskor egy bizonyos vastagságú folyadékréteg a felülethez tapadva marad (Shaw, 1986; Hunter, 1989; Everett, 1988). Az elmozdulás következtében a töltéshordozó határfelület a felülettel bizonyos távolságra elhasad. A hasadási sík és a folyadék belseje között fellépő potenciál különbséget elektrokinetikai (ζ) potenciálnak nevezzük. Az eredetileg Helmholtz által bevezetett fogalom szerint az elektrokinetikai potenciál a lemezkondenzátorként leírható kettősréteg potenciálja, így számítható ki:

$$\zeta = \sigma_0 \delta / \epsilon_0 \epsilon_r$$

ahol σ_0 a felületi töltéssűrűség, $\delta=1/\kappa$ a (Helmholtz-féle) kettősréteg vastagsága. A ζ -potenciál a diszperziókban mért elektroforetikus vándorlási sebességből, v , az adott elektromos erőterben a töltéshordozó részecskék időegység alatti elmozdulásából, ill. az elektromos erőter, E , egységnyi potenciálesésre vonatkoztatott elektroforetikus mobilitásból, $u = v/E$, számítható. Kis felületi potenciálú, gömb alakú, nem vezető részecskék esetén, ha a töltéssűrűség független az alkalmazott mezőtől, a részecskeméret, és a kettősréteg-vastagság $\delta = 1/\kappa$, változásnak a mobilitásra gyakorolt hatása Henry szerint megadható az

$$u = (2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta / 3\eta) f(\kappa a)$$

összefüggéssel, ahol a κa dimenzió nélküli paraméter görbült felületek kettősrétegének alakját jellemzi, az $f(\kappa a)$ Henry-féle korrekciós faktor értéke 1, és 1,5 között változik. A mért mobilitásokból a ζ -potenciál a Hückel elmélet szerint számolható, ha $\kappa a < 1$, akkor $f(\kappa a)=1$, így

$$\zeta = 3u\eta / 2\epsilon_0 \epsilon_r$$

mely a kiterjedt diffúz réteggel körbevett kicsi (pontoszerű) részecskék esetén alkalmazható; Smoluchowski elmélete szerint pedig, ha $\kappa a \gg 1$, akkor $f(\kappa a)=1,5$, így

$$\zeta = u\eta / \epsilon_0 \epsilon_r$$

mely a beszűkült, vékony diffúz rétegű nagy (síkszerű) részecskékre jó közelítés.

A ζ -potenciál számolása a mért elektroforetikus mobilitásokból a fenti analitikus formulákkal csak határesetekben szolgáltat korrekt értéket O'Brien és White (O'Brien & White 1978) ugyanazon egyenletrendszer numerikus megoldásával, tetszőleges potenciálok és κa paraméterek esetén nyert eredményei szerint (Tombácz, 2003):

- a Hückel összefüggés, ha $\kappa a \rightarrow 0$ a redukált potenciál ($e\zeta/kT$, amely 25°C -nál 1, ha $\zeta=25,7$ mV) ~ 7 értékéig, a κa növekedésével ($\kappa a \sim 3$ -ig) pedig a ~ 2 -nél kisebb redukált potenciál ($\zeta < \sim 50$ mV) tartományban,
- a Smoluchowski összefüggés, ha $\kappa a \rightarrow \infty$ a redukált potenciál ~ 4 értékéig, κa csökkenésével ($\kappa a \sim 10$ -ig) pedig a ~ 1 -nél kisebb redukált potenciál ($< \sim 25$ mV) tartományban.

Az elektromos térben a töltéshordozó részecskék a töltésükkel ellentétes előjelű pólus felé mozdulnak el. Ha $\zeta < 0$ az anód felé vándorolnak a részecskék, ha $\zeta > 0$, akkor pedig a katód felé, miközben magukkal viszik a pólus előjelével megegyező töltésű, felületen kötött ionokat is. Amfoter részecskék (pl. fém-oxidok, proteinek) esetén létezik egy olyan pH, ahol az elektroforetikus vándorlási sebesség nulla. Ez az elektrokinetikai mérésekkel meghatározható pH az izoelektromos pont (IEP), ill. a ζ -potenciál átfordulás pontjának is nevezik (Hunter, 1989; Lyklema, 1991). Az elektrokinetiai potenciál a felületi potenciáltól és az elektromos kettősréteg szerkezetétől függ. Az elektromos kettősréteg vastagságát, $\delta=1/\kappa$, az oldatban lévő elektrolitok minősége és mennyisége határozza meg.

Adott minőségű elektrolit és állandó elektrolit-koncentráció esetén a ζ -potenciál nagyságát a felületi potenciál határozza meg. Ebben az esetben a ζ -potenciál pH függése menetét tekintve a felületi töltéssűrűség-pH függéséhez hasonló, azaz lúgosabb kémhatás esetén negatívabb, savasabb kémhatásnál pedig pozitívabb értékek határozhatók meg.

Az indifferens elektrolitok növekvő mennyisége hatékonyan árnyékolja a kifejlődő lokális elektrosztatikus teret, így elősegíti a felületi töltéssűrűség növekedését; a potenciál viszont meredekebben csökken a térben, így a ζ -potenciál, csökken. Nagyobb ionerősségeknél, ha a töltések teljes árnyékolása már a hasadási síkon belül megtörténik, a részecskék nem mozdulnak el az elektromos térben, a ζ -potenciáljuk nulla. Az amfoter részecskék több ionerősségnél elvégzett elektroforetikus mobilitás pH-függvényeinek metszéspontja alapján meghatározott izoelektromos pont csak akkor egyezik meg a zérustöltés pont (PZC) pH értékével, ha az elektrolit indifferens. A PZC és az IEP eltérése a specifikus ionadszorpció jellemzője. A specifikusan adszorbeálódó ionok, amelyek a felülethez a tisztán

elektrosztatikai kölcsönhatás mellett kovalens kölcsönhatással is képesek kötődni, növekvő mennyiségük a felület eredeti töltését (pl. oxidok pozitív felületi töltését $pH < pH_{pzc}$ -nél) csökkenti, majd áttölti a hasadási síkon belül, így a mérhető ζ -potenciál a felület eredeti töltésével ellentétes előjelű lesz (Tombácz, 2003).

2.2. Részecske-részecske kölcsönhatások

2.2.1. DLVO elmélet

A részecskék között vonzó és taszító kölcsönhatások működnek, ezek eredőjét a DLVO elmélet vizsgálja (Elimelech, 1995). A DLVO-elmélet szerint két egymáshoz közeledő töltött részecske közötti kölcsönhatási energia (V_T) összetevői:

- A részecskék között lévő az ún. Van der Waals erők, a dipól-dipól (Keesom-féle), dipól-indukált dipól (Debye-féle) és az indukált dipól-indukált dipól ún. diszperziós (London-féle) kölcsönhatásokból származnak. A nagyon poláris anyagok kivételével a London-féle diszperziós erők adják a ténylegesen ható van der Waals vonzást. A vonzási energia, V_A , a részecskék és a közeg minőségétől, valamint a részecskék geometriájától függ.
- A kettősrétegek közötti elektrosztatikus taszítás, V_R , amely a részecskék töltésállapotától, geometriájától és a közegben lévő elektrolit minőségétől és mennyiségétől függ.

Az eredő potenciál a két hatás összegéből adódik: $V_T = V_A + V_R$. Ezeket a taszító és vonzó erőket napjainkban már „DLVO erők”-nek, míg az adszorbeált rétegek jelenlétében fellépő rövid hatótávolságú úgynevezett szerkezeti erőket (V_S) „nem-DLVO erők”-nek nevezik (Elimelech, 1995). Ez utóbbi lehet taszítás pl. orientált víz molekulák, vagy vonzás pl. a felületen lévő hidrofób láncok esetén (Tombácz, 2003). A taszítási energia (V_R) kiszámolására igen sok, különböző analitikus formula ismert az irodalomban, amelyek a Poisson-Boltzmann ($\nabla^2 \Psi = -\rho/\epsilon_0 \epsilon_p$, ahol ∇ a Laplace operátor, ρ a térfogati töltéssűrűség $= \sum n_i z_i^2 e$, a z_i töltésszámú ionok n_i koncentrációja, e az elemi töltés) egyenlet különböző peremfeltételek melletti megoldásai. A vonzási energia (V_A) különböző geometriájú részecskék (lamellák, gömbök) esetén szintén eltérő formulákkal számolható (Elimelech, 1995). Az elektrolitkoncentráció növekedésével a taszítási energiák csökkennek és létezik egy olyan elektrolitkoncentráció, amelynél a taszítási és vonzási energiák, valamint a távolság szerinti első deriváltjuk egyenlő. Ez a koncentráció a kritikus koaguláltató elektrolitkoncentráció (c.c.c.).

Amikor a diszperz rendszer részecskéi nagyobb halmazokká tömörülnek, aggregálódnak, a rendszer állapota megváltozik. A leggyakrabban előforduló aggregáció, a koaguláció lehet diszkontinuus (a gyakorlatban ezt nevezik koagulációnak) és kontinuus (folytonos). A diszkontinuus koaguláció a részecskék ütközése révén jön létre, előidézheti hőmozgás (perikinetikus), vagy az egyirányban ható (ortokinetikus) külső erő (nehézségi, centrifugális, elektromos stb.), amelynek hatására a polidiszperz rendszer részecskéi összetapadhatnak. Koagulátor (pl.: elektrolit) hatására megváltozik a részecskék körüli elektromos kettősréteg szerkezete, így közel kerülhetnek egymáshoz és összetapadhatnak, ugyanis közöttük jelentősen lecsökken a taszítás és a részecskék a van der Waals-erők hatótávolságán belül meg tudják közelíteni egymást. Ez az állapot a töltések árnyékolásával, az elektrolitkoncentráció növelésével érhető el. A diszperz rendszerek az összetapadás gátlásával stabilizálhatók (pl.: elektrosztatikusan, sztérikusan) (Szántó, 1995; Hunter, 1989; Everett, 1988). Az összetapadt részecskék kompakt halmaza a koagulum, a folyamat a koaguláció.

A koagulálási folyamat sebességét tekintve megkülönböztetünk gyors és lassú koagulálást. Az utóbbi esetben a részecskék kinetikus energiája kisebb, mint az eredő kölcsönhatási energia távolságfüggvényének maximuma ($10-25 \text{ kT}$), ezért csak néhány ütközés jár összetapadással. Gyors koagulálás esetén a potenciálgát eltűnik, minden ütközés hatásos, a részecskék összetapadnak. Elektrolit hatására a kettősréteg beszűkül, a taszító erők lecsökkennek és a koagulátornak azt a legkisebb mennyiségét, amely adott idő alatt szemmel látható zavarosságot vagy kicsapódást eredményez, koaguláló értéknek, a gyors koagulálást előidézőt pedig kritikus koaguláltató elektrolitkoncentrációnak (c.c.c.) nevezzük. Az elektrolitok koaguláltató hatása növekszik a hatóion értékűségének a növekedésével (Schulze-Hardy szabály), kolloid stabilitásméleti alapon levezethető, hogy a részecskék geometriájától függően a c.c.c. a hatóion vegyértékének a 3-6. hatványával fordítottan arányos (Szántó, 1995; Hunter, 1989; Shaw, 1986).

Megkülönböztetünk homo- és heterokoagulálást. Homokoagulálásról akkor beszélünk, ha azonos töltésű részecskék koagulálnak (pl. azonos minőségű oxid részecskék koagulálása, montmorillonit lamellák esetén a lap-lap kölcsönhatás), heterokoagulálásról pedig akkor, ha különböző töltésű részecskék koagulálnak (pl. a negatív töltésű montmorillonit lapok és egy fém-oxid pozitív töltésű részecskéi, ill. a montmorillonitra jellemző él-lap kölcsönhatás).

2.2.2. Diszpergált - aggregált állapot jellemzése, mérése

A tömény rendszerekben a részecskék közötti vonzó kölcsönhatások eredményeként összefüggő részecske térháló, koherens térbeli szerkezet alakulhat ki. A létrejövő szerkezet

szilárdságát a részecskék közötti kapcsolatok száma (koncentráció, méret, alak) és erőssége (adhézió és liofilitás) határozza meg. A kialakuló struktúra tulajdonságai befolyásolhatók a diszperziós közeg minőségének változtatásával, elektrolitok, felületaktív anyagok hozzáadásával, valamint a diszpergált részek felületi polaritásának módosításával. A koherens rendszerek stabilitásának és szerkezeti szilárdságának vizsgálatára gyakran használt módszer a reológia. A reológia az anyagok folyásával együttjáró deformációval foglalkozó tudományterület.

A gél állapotú rendszerek rugalmas (pillanatszerű és reverzibilis) deformációja csak korlátozott deformáló erő és frekvencia tartományban észlelhető. Nagyobb nyírófeszültségeknél a térháló összeomlik és a viszkózus tulajdonságok dominálnak.

Az ideális (Newtoni) folyadékok (pl. a víz, az olajok) viszkozitása állandó, nem függ az áramlási sebességtől (a lamináris tartományon belül); a Newton törvény ($\tau = \eta \cdot D$) szerint a nyírófeszültség (τ) arányos a sebességgradienssel ($D = d\gamma/dt$, ahol γ a deformáció $= dx/dy$ és az áramlás sebessége $v = dx/dt$, így $D = dv/dy$), arányossági tényező a viszkozitás (η), ami a folyadékok nyírással szembeni állandó ellenállását jellemzi. Az ideális folyadékok esetén a folyásgörbe, a sebesség kontrollált esetben mérhető τ - D függvény, lineáris.

A diszperziók szerkezetüktől függően viszkózus (Newton-test), képlékeny (Saint-Venant-test) és rugalmas (Hooke-test) tulajdonságokkal is bírnak, viselkedésüket csak ritkán lehet leírni az ideális reológiai testekre vonatkozó összefüggésekkel. A legújabb irodalmak kivételével általában a sebesség kontrollált rotációs viszkozimetriával meghatározható folyásgörbékkel jellemzik a szuszpenziók reológiai tulajdonságait (Barnes, et al, 1989; Mózes & Vámos, 1968).

Az áramlási sebességtől független viszkozitás, az ideális newtoni viselkedés, a nem túl tömény, stabil (egymást taszító, $V_T > 0$, részecskéket tartalmazó) szuszpenziókra jellemző. A nagyobb szilárdanyag térfogattörtéknél viszont a növekvő áramlási sebességgel az egyre inkább torlódó részecskék miatt a látszólagos viszkozitás növekszik, a töményebb stabil szuszpenzióknál gyakori a nyírásra szilárduló, dilatáns viselkedés.

Koagulált (egymást vonzó, $V_T < 0$, részecskéket tartalmazó) szuszpenziók aggregált térhálójá többé-kevésbé ellenáll a külső deformációnak, plasztikus sajátságokat (ideális, reális vagy pszeudoplasztikus) mutat, amelyekben a növekvő áramlási sebességgel fokozatosan összeomló szerkezet miatt csökken a látszólagos viszkozitás, így gyakori a nyírásra vékonyodó, szerkezeti viszkózus jelleg. Az aggregált részecskék által felépített fizikai térháló összeomlásához szükséges nyírófeszültség, a folyáshatár, a szerkezet szilárdságára jellemző,

értéke a részecskék között működő összetartóerőtől és a térfogategységenkénti kapcsolódási pontok számától függ.

A folyáshatár a vizsgált rendszer szerkezetén kívül függ a meghatározás módjától is. A leggyakoribb a folyásgörbék lineáris szakaszának (a plasztikus folyás tartománya) extrapolációjával meghatározott Bingham-féle folyáshatár (Szántó, 1995; Hunter, 1989).

A kolloidálisan nem stabil rendszerekben a részecskék aggregációja, az egyensúlyi helyzetben lévő térháló felépülése hosszabb-rövidebb időt igényel, amelyet a rendszerek relaxációs idejével lehet jellemezni. Ha a relaxációs idő nagyon rövid ($<10^{-3}$ s), akkor jól reprodukálható folyásgörbéket, sebességfüggő látszólagos viszkozitás adatokat lehet meghatározni. Ha azonban a relaxációs idő hosszabb ($\sim 10^{-10^3}$ s) és összemérhető a reológiai mérés idejével, akkor a rendszerek időfüggő reológiai tulajdonságokat mutatnak (Hunter, 1989, Tombácz, 2003). A leggyakoribb időfüggő jelenségek a tixotrópia, az anti- (vagy negatív) tixotrópia és a reopexia. Az újabb irodalmakban (Abend & Lagaly, 2000; Ramos-Tejeda et al, 2001; 2003) már a koagulált szuszpenziók részecske térhálójának rugalmas, viszkoelasztikus tulajdonságait is vizsgálják statikus (kúszás-teszt) és dinamikus (kényszerített oszcillációs) mérésekkel.

A tixotróp tulajdonságú rendszerek vizsgálatakor azt tapasztalhatjuk, hogy a növekvő és csökkenő sebességgradienseknél adódó folyásgörbék nem futnak együtt, hiszterézishurkot zárnak be. A mért folyásgörbék, különösen a felszálló ágak erőteljesen függnak a rendszert korábban ért mechanikai behatásoktól (mérőedénybe juttatás, rázás, keverés) és lényegesen különbözhetnek, nem reprodukálhatóak, ha a mérendő szuszpenziókat a mérés előtt nem azonosan kezeljük és nem biztosítunk elegendő időt a relaxálódásra. A mérés során a sebességgradiens növekedésével a rendszer folyékonnyá válik, a maximális sebességgradiens értéknél egy erőteljesen lenyírt szerkezethez jutunk, majd csökkentve a D értéket a rendszer lassú koagulálási folyamat következtében újra kezd felépülni, amit a koagulálási és nyírási sebesség viszonya határoz meg. A hiszterézis hurok alakja és az általa bezárt terület összehasonlító értékelésre használható. Freundlich a jelenséget izoterm reverzibilis szol-gél átalakulásnak nevezte. A folyamat magyarázható azzal, hogy a gélben a részecskék gyenge adhéziós erőkkel összefűződve, metastabilis egyensúlyi helyzetben vannak, amelyből csak csekély mechanikai energia befektetéssel mozdíthatók ki.

A folyásgörbék kiértékelésére számtalan lehetőség található az irodalomban, azonban a konkrét alkalmazást alapvetően a folyásgörbe típusa határozza meg. Plasztikus rendszerekre a *Bingham-féle kiértékelés*nél (Szántó, 1995):

$$\tau = \tau_B + \eta_p D$$

a τ -D függvény ábrázolásánál a tengelymetszetből a τ_B , a plasztikus folyás tartomány meredekségéből a η_{pl} számítható.

A *Wo. Ostwald-de Waale-féle kiértékelés* esetében (Hunter, 1989):

$$\tau = KD^n$$

ahol K a szuszpenzió koncentrációjával arányos, n pedig a nedvesedési, adhéziós sajátságra jellemző állandó. Az összefüggés kétszeres logaritmusát ábrázolva ($\log\tau - \log D$) a meredekségből számítható az n értéke.

A deformáló erő hatására kialakuló folyás vizsgálata történhet kapilláris viszkoziméterrel illetve rotációs eszközökkel. Ha az áramlás kapillárisban történik, akkor a folyás kapilláris (Ford-pohár, Höppler-készülék), ha résben, akkor pedig rotációs viszkoziméterrel (Brookefield-típusú valamint a Couette- illetve a Haake-típusú készülék) tanulmányozható.

Anomális folyadékok, illetve plasztikus diszperz rendszerek reológiai vizsgálatára a rotációs viszkoziméterek alkalmasak. Ezeknek a lényege, hogy a vizsgálandó anyagot koaxiális (egy tengelyű) hengerek között körpálya menti áramlásra kényszerítjük. A Couette-féle megoldás esetében a külső henger forog és a laminárisan áramló folyadék meghatározott szöggel elforgatja a torziós szállal rögzített belső hengert. Egyensúlyi helyzetben a belső henger elfordulásából származó forgatónyomaték, amely arányos a nyírófeszültséggel, egyenlő lesz a torziós erővel, ami pedig a szögelfordulással arányos.

Nagy viszkozitású anyagok vizsgálatánál a vizsgálandó anyag két koncentrikus henger, kúp-lap ill. két lap között helyezkedik el, amelyből az egyik rögzített, a másik forgatható. A kúp-lap berendezés lényege, hogy a nyíró igénybevétel egy síklap és ahhoz igen kis szög (1-4°) alatt illeszkedő kúp között történik.

Reométerek esetében lehetséges a feszültség valamint a sebesség kontrollálás is. Sebesség kontrollált módon szokás a folyásgörbék felvétele, melyek alapján a folyás típusáról vonhatunk le következtetéseket (plasztikus, Newtoni, dilatáns vagy tixotróp viselkedésű az anyagunk), a feszültség kontrollált mód pedig alkalmas a folyáspont meghatározására. A viszkózus és elasztikus tulajdonságokat is mutató viszkoelasztikus anyagok vizsgálatára a statikus és a dinamikus mérések szolgálnak. A dinamikus igénybevétel (rezgő mozgás hatására történő deformáció) az alapja az oszcillációs méréseknek. Míg a kúszás-tesztek (statikus vizsgálatok) során az adott erőhatás hatására bekövetkező deformáció mértékét vizsgáljuk.

2.3. Talajok

A talaj a Föld legkülső szilárd burka, mely a mállási folyamatok eredményeként alakult ki a különböző kőzetek aprózódása révén, valamint az állati és növényi maradványokból származó szerves anyagokból és a légkörből kiülepedett részecskékből. Fontos tulajdonsága a termékenység, vagyis az a képessége, hogy kellő időben és a szükséges mennyiségben képes ellátni a növényeket vízzel és tápanyaggal (Stefanovics, 1975; Baranciková et al, 1997). Az éghajlati és domborzati viszonyoknak megfelelően a képződött talajok egymástól különböznek és állandó fejlődésen, átalakuláson, változáson mennek keresztül.

A talajok képződését különböző aktív és passzív tényezők befolyásolják. Az aktív tényezők csoportjába tartoznak a kiemelkedés, süllyedés, talaj/felszíni vízviszonyok, a passzív összetevők csoportját pedig a kőzet, ásványi összetétel és az emberi tevékenység képezik. Az emberi tevékenység tudatosan vagy anélkül módosíthatja vagy megváltoztathatja a talajképződést befolyásoló tényezők hatását, a hatás pedig annál nagyobb, minél fejlettebb az a társadalom, amelyben az emberek élnek. A fejlett társadalmak öntözéssel, trágyázással tudatosan változtatják a növényi és állatvilágot. A modern mezőgazdaság hatása pedig még ennél is jelentősebb. Műtrágyázással, mechanikai és kémiai eszközökkel végzik a talajjavítást, vízszabályozást, öntözést, amit ha helytelen módon művelnek, a föld terméketlen lesz az erodeálódás miatt (Stefanovits, 1975; Rakonczai, 2004).

A talaj (háromfázisú koherens rendszer) főbb alkotói: szilárd, (~50 %), folyékony (30-45 %), valamint a légnemű fázis (5-20 %) és az élőszervezetek (Filep, 1998). A szilárd fázis nagy részét a szervetlen anyagok, a kvarc, a fémoxidok és az agyagásványok képviselik, kisebb csoportját a humusz és nem humusz eredetű szervesanyagok teszik ki.

A talaj szerves vegyületeinek nagy része komplexképző ligandum. A legfontosabbak közé tartoznak a különböző dikarbonsavak (pl.: oxálsav), hidroxikarbonsavak (pl.: citromsav), aromás hidroxikarbonsavak (pl.: szalicilsav, galluszsav), dihidroxibenzolok (pl.: hidrokinon), polifenolok, aminosavak és a savamidok, valamint a fulvo- és huminsavak. A talaj szerves anyagai befolyásolják a talajásványok mállását, kristályosodási és átalakulási folyamatait.

A szervetlen és a szerves talajkomponensek egymással összekapcsolódva organominerális komplexeket képezve fordulnak elő a természetben (Stefanovics, 1975). A szerves anyagok a következőképpen kapcsolódhatnak a szervetlen komponensekhez:

- közvetlenül az ásványi felülethez kötődve (szerves anionok és kationok)
- többértékű kationok által képzett hidakon keresztül közvetve (szerves anionok)
- hidrogénhidakon át az agyagásvány oxigénjeihez kapcsolódva

- van der Waals erővel
- észterkötéssel (savas jellegű szerves anyagok és agyagásványok)

A talajok egyik legfontosabb tulajdonsága az ionok -különösen a kationok- adszorpciója és kicserélése a talajkolloidokon, elsősorban a talaj tápanyaggazdálkodása, pufferképessége, szerves-ásványi komplexek kapcsolódása szempontjából (Patzkó, 2003). A talajásványokon adszorbeálódott szerves molekulák megváltoztatják azok felületi töltéstulajdonságait (Johnston & Tombácz, 2002), ezáltal a részecskék aggregációs viselkedését is, tehát a talajásványok vagy egyes komponenseik mobilizálását illetve immobilizálását is okozhatják (Akbour et al, 2002). A természetes és oldott szerves anyagok valamint a talajalkotó ásványi anyagok kötésének erőssége jelentős mértékben növeli a talaj szerkezetének tartósságát és ezen keresztül javítja a talaj fizikai tulajdonságait. A közöttük lejátszódó kölcsönhatások meghatározó szerepet játszanak a környezeti folyamatokban (Aiken et al, 1985; Sposito, 1992; Buffle, 1988; Johnston & Tombácz 2002).

A cementáló kationok (pl. Ca^{2+} , Al^{3+}) meghatározó szerepet töltenek be az ásványi részecskék valamint a szerves anyagok és az ásványi fázis közötti hidak kialakulásában. A részecske aggregáció függ a talajok típusától. Az agyagok és a szerves anyagok között létrejött polikation hidak a Vertisol típusú talajokra jellemzőek, ahol a részecskeméret szerinti kisebb agyagfrakciók valamint a polikationok jelenléte idézi elő az aggregációt (Bronick & Lal, 2005). Ezáltal nem csak a talajok típusa, az ásványi összetevők és a szerves anyag tartalom, de a talajoldat ionos összetétele is felelős a talajok szerkezetének alakulásában, amely pedig a pórusos rendszeren keresztüli transzport folyamatokban játszik fontos szerepet (Kretzschmar & Sticher, 1998).

2.4. Agyagásványok

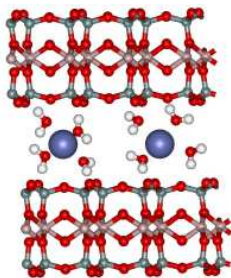
A legtöbb agyagásvány síkhálós alumínium-szilikát, melyek lamellás részecskék formájában fordulnak elő (Nemecz, 1973; vanOlphen, 1963). Az agyagásványok a talajok szilárd fázisának fontos alkotórészei (Filep, 1988).

Szerkezetük két egységből, a csúcsokon keresztül összekapcsolt tetraéderek (T) és az élek mentén összekapcsolódó oktaéderek (O) rétegéből építhető fel. A tetraéder- rétegben uralkodó kation a Si^{4+} , ezt gyakran helyettesíti azonban Al^{3+} , esetenként Fe^{3+} . Minden tetraéder három, egy síkban lévő a csúcsokon található oxigénekén keresztül kapcsolódik három másik tetraéderhez. A negyedik oxigén egy másik síkban, a kationon át állított merőlegesen foglal helyet. Torzulás nélkül ez a rács hatszöges szimmetriájú.

Az oktaéder-réteg két szoros illeszkedésű síkból és egy közte elhelyezkedő az oktaédes pozíciókat betöltő kation síkból épül fel. Az oktaéderek egymáshoz élek mentén kapcsolódnak. A leggyakoribb oktaédes kationok az Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} és Fe^{3+} .

A tetraéder-réteg csúcsi oxigénjei kiválthatnak a szomszédos oktaéder-réteg alsó síkjának három oxigénje közül kettőt, a harmadik O pedig beleillik a tetraéderek hatszöges gyűrűjének közepébe. Az így létrejövő tetraéder-oktaéder együttest nevezzük 1:1 rétegű szerkezetnek. A 2:1 rétegszilikát szerkezet hasonlóan alakul ki, azzal az eltéréssel, hogy felülről is kapcsolódik az oktaédes O síkhoz egy tetraéder-réteg. 1:1 típusú dioktaédes szerkezetű a kaolinit, 2:1 típusú dioktaédes a montmorillonit, amely vékony lamelláiban két szilika réteg kapcsolódik a közbezárt alumina réteg oxidionjain keresztül. A rétegek közti kapcsolat azonban sohasem tökéletes illeszkedésű, ugyanis a tetraéder szélesebb, mint az oktaéder. Egyik vagy mindkét rétegben torzulások, igazodások szükségesek a kötések létrejöttéhez. A rétegcsoportokká összekapcsolódott tetraéder és oktaéder rétegek elektromosan lehetnek: semleges vagy *negatív töltésűek*. Semleges, ha a három kation hely közül kettőt R^{3+} tölt be, vagy mindhármat R^{2+} és a tetraéderek mindegyike Si^{4+} . Ilyenek a kaoliniten kívül nem túl gyakoriak az agyagok között. Általában Al^{3+} helyettesíti a Si^{4+} -ot, s ennek következtében negatív lesz a réteg töltése. Ha Mg^{2+} helyettesít Al^{3+} -ot dioktaédes típusban, akkor szintén negatív lesz a rétegtöltés.

A *töltést* rétegekzi kationok (K^+ , Na^+ és a Ca^{2+} a leggyakoribbak) vagy ioncsoportok semlegesítik (ammónium- és szerves ionok, valamint a víz is beléphet a rétegekzi térbe).



4. ábra: A dioktaédes agyagásványokra jellemző TOT típusú rétegek valamint a rétegekzi kationok/ioncsoportok elhelyezkedésének szemléltetése.

A 2:1 típusú rétegszilikátok (szmektitok). Legspecifikusabb vonása, hogy rétegszerű komplexeket képeznek vízzel és sok szervesanyaggal, melynek következtében rétegszerkezetük megduzzad, melynek köszönhetően talajtani és környezetgeokémiai szempontból az egyik legjelentősebb ásványcsoport a talajokban. Az elemi rétegek negatív töltéssel rendelkeznek, ennek következménye a kationcserélő képességük. A kicserélhető kationok a 2:1 elemi egységek közti térben helyezkednek el a vízmolekulákkal együtt. A

rétegek közötti kationok minősége befolyásolja a duzzadást, a diszpergálódási és a tixotróp tulajdonságokat (Nemecz, 1973).

2.4.1. Montmorillonit

A montmorillonit (2:1) duzzadó, hármás rétegrácsú agyagásvány, mely szerkezetére a következő képlet jellemző: $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x/\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}/_2)\text{xH}_2\text{O}$, amelyben a Na^+ a töltéskiegyenlítő cserélhető kation (Nemecz, 1973). A lamellák TOT szerkezetű egységei között a kapcsolatot az oxigén atomok biztosítják (Van Olphen 1963; Dixon & Schulze, 2002; Luckham & Rossi, 1999). A tetraéderes és az oktaéderes rétegben is előfordulhat izomorf helyettesítés, melynek eredményeként lokalizált töltések alakulnak ki. A kristályon belüli állandó negatív töltésfelesleg elektromos kettősréteget hoz létre, a belső fegyverzet maga a rács. A külső réteget a rács töltések kompenzálására a bázislapokon cserepozícióban lévő kapcsolódó kationok alkotják, melyek jelenléte biztosítja az agyagásvány hidrofil természetét. Az összes szerves kation vonzza a vízmolekulákat, vízklaszterek alakulnak ki a kationok körül. A különböző kationokkal telített agyagásványok vízadszorpciója (higroszkóposága) jelentősen eltérő. Nagy hatással vannak az adszorbeált kationok az agyag vagy az agyagos talajok duzzadására is. Ha például bentonitot különböző kationokkal telítünk, a duzzadási értékekben (%-ban kifejezve a duzzadás mértékét) a következő különbségeket tapasztalhatjuk (Stefanovits, 1975): Na^+ : 11, K^+ : 8,5, Ba^{2+} : 2,5, Ca^{2+} : 2,5 % a duzzadás mértéke.

A lamellák élei amfoter jellegűek az oktaéder réteg törtkötéseiben lévő Al-OH csoportok miatt. A közeg pH-jától függően az amfoter Al-OH csoporton töltés alakulhat ki. Lúgos pH-n a protonok deszorpciója miatt negatív, savas tartományban a protonok adszorpciójával pozitív felületi helyek jönnek létre. Ez az éleken kialakuló töltés kis mértékű és pH-függő (Van Olphen, 1963; Tombácz, 2003). A pH változással nemcsak az éleken játszódnak le protolitikus reakciók, hanem a lapokon lévő ioncsere helyeken kationcsere folyamatok is. A H-montmorillonit esetében a lapokon lévő ioncsere helyekhez kötődő H^+ -ionokra közepesen erős savas disszociáció ($\text{pK} \sim 2,6$), míg az éleken lévő töltésekre (Al-OH) gyenge savas disszociáció ($\text{pK} \sim 6,4$) a jellemző (Tombácz, 1990). A montmorillonit szuszpenzió kolloidstabilitása a pH függő felületi disszociáció miatt jelentősen függ a pH-tól. A koagulációs kísérletekből adódó pH-függő kolloidstabilitási határokat felületi komplexképződési modellel kombinált DLVO-stabilitás elméleti számításokkal (Tombácz et al, 2004; Tombácz & Szekeres, 2004) és kompresszibilitási mérésekkel támasztották alá (Tombácz, 1990).

Savas pH-kon a pozitív élek és a negatív töltésű lapok között él-lap kölcsönhatás, heterokoaguláció jön létre. Az él-lap kölcsönhatás megszüntethető a pH növelésével, vagy anionok specifikus adszorpciójával az éltöltés semlegesítésével, vagy annak áttöltésével. Az elektrolit koncentráció növelésével a lapok kettősrétege beszűkül, a lapok egymáshoz viszonyítva párhuzamos orientációja alakulhat ki.

2.4.2. Az agyagásványuszuszenziók reológiai tulajdonságai

Az agyagásvány szuszpenziókban az anizometrikus, heterogén felületi töltésű részecskék él-lap, lap-lap kölcsönhatásával különféle szerkezetek alakulnak ki. Az agyagszuszenziók szerkezete, a részecske asszociáció módja meghatározzák a szuszpenziók reológiai tulajdonságait. A kialakult szerkezet módosítható különféle adalékanyagokkal. Az anionos vegyületek például gátolják az él-lap aggregációt, ezáltal elfolyósító hatásúak (van Olphen, 1963; Tombácz et al, 1984).

Híg szuszpenziók viszkozitása nő, ha aggregátumok képződnek él-él és él-lap, a viszkozitás csökken lap-lap asszociáció következtében. Tömény agyagszuszenziókban az él-él és él-lap asszociáció összefüggő kártyavár struktúra képződéséhez vezet, amely teljesen betölti a rendelkezésére álló térfogatot, így gél jön létre. Ezek a rendszerek képlékeny, plasztikus tulajdonságúak és jellemzhetők például a Bingham-féle folyáshatárral és a plasztikus viszkozitás értékkel. A folyáshatár értékét a részecsketérhálózatot felépítő kötéspontok száma és azok erőssége jelentősen befolyásolja. Ha lap-lap asszociáció következik be úgy a kártyavár struktúra egyes építő elemeinek és kötéseinek száma csökken, és ez a folyáshatár csökkenését eredményezi.

A montmorillonit lamellák heterogén töltése miatt létrejövő él-lap illetve lap-lap kölcsönhatások a körülményektől függően határozzák meg a szuszpenziókban kialakult szerkezetet és ez által a reológiai viselkedésüket. A kis elektrolit koncentrációjú rendszerekben az él-lap heterokoagulált szerkezet kialakulása a kedvezményezett, növelve az elektrolit koncentrációt az élek és lapok kettősrétege szűkül, effektív töltésük csökken, így az él-lap vonzás és a lap-lap taszítás mértéke is csökken. Ezen körülmények között a szerkezet szilárdsága is csökken, ezzel együtt pedig a folyáshatár is. Az ilyen rendszerek csak nagyobb elektrolit koncentrációnál koagulálnak, elsősorban lap-lap kölcsönhatás révén. A többértékű ionok által áttöltött rendszerek mechanikai szilárdsága, folyáshatára sokkal kisebb, mint a heterokoagulált rendszereké (Brandenburg & Lagaly, 1988, 1998).

Ross G. de Kretser (1998) és társai az elektrolit koncentráció és a tixotróp viselkedés közötti kapcsolatot vizsgálták Na-montmorillonit esetében és azt tapasztalták, hogy a tixotrópia kialakulását az alacsonytól a közepes NaCl koncentrációig (0,05-0,1 M) a véletlenszerű koaguláció és a részecske rendeződés kombinációjával lehet magyarázni. A magasabb NaCl koncentráció (>0,2 M) elősegíti a lap-lap aggregációt, így csökken a folyáshatár.

A Na-montmorillonit tixotróp viselkedése a nagyon vékony lamellás szerkezeti felépítés eredménye, ami nagy mennyiségű vizet megkötő, nagy térfogatú laza aggregált szerkezet kialakulásához vezet. A felépítő egységek között valószínű a lap-lap, lap-él és él-él kölcsönhatások kombinációja, amely elsődlegesen a pH-tól és a sókoncentrációtól függ. A Na-montmorillonit elektrolit koncentráció függő reológiai változásai pedig kapcsolatba hozhatók a hagyományos kettősréteg elmélettel anélkül, hogy figyelembe vennénk a van Olphen által javasolt kártyavár szerkezetet. A másodlagos minimumban történő koaguláció a 0,1-0,2 M alatti NaCl-koncentrációnál mind lap-lap, mind él-él elrendeződésben megtörténhet, a magasabb elektrolit koncentrációnál viszont lap-lap aggregáció történik, ez pedig csökkenti a rendszer folyáshatárát (Kretser et al, 1998).

A Na-montmorillonit pH függő éltöltéseinek alakulását pH 4 és 9 között 0,01, 0,1 és 1 M NaCl koncentrációknál tanulmányozták (Tombácz & Szekeres 2004). A pH-metriás adatok SCM kiértékelése alapján megállapították, hogy az élek hidroxil csoportjainak PZC-je pH~6.5 értéknél van. A pozitív töltések az élek Al-OH csoportjainak protonálódási reakcióiban fejlődnek, míg a pH növelése az éleken negatív töltést eredményez. A montmorillonit foltszerű töltései, pl. a rétegek felületének és éleinek egymással ellentétes töltései, savas körülmények között léteznek. A koaguláció kinetikai mérések megbízható stabilitási hányados értékeket eredményeztek különböző pH-n a finom montmorillonit szuszpenzióra, amelyek a homo- és heterokoagulációra információkat szolgáltatnak. Él-lap heterokoaguláció pH ~4 értéken csak 25-26 mmol/dm³ NaCl koncentrációnál megy végbe, ahol már a pozitívan töltött élek kisebb ionerősségnél takart elektromos kettősrétege észlelhető. Az él-lap vonzóerő a szegényesen töltött élek és a negatívan töltött lapok között az élek pH PZC-je (~6.5) körül közepes sókoncentrációnál lehetséges. A pH~8-8.5 értéken az egyenletesen negatív töltésű lamellák homokoagulációja, a lap-lap aggregáció nagyobb sókoncentrációnál (~100 mmol/dm³ NaCl) játszódik le a lapokon lévő domináns edl beszűkülése miatt. A tömény szuszpenziók pH-jának csökkentése jellemző változást idéz elő a géles állapot kialakulásában és a reológiai tulajdonságokban 0,01 M NaCl koncentrációnál. A folyáshatáshatár értékekben és a tixotrópiában jelentős növekedés tapasztalható, valamint a

viszkoelasztikus gélek kialakulása pH ~6,5 alatt igazolja a vonzó kölcsönhatások létezését a lamellás részecskék ellentétes töltései között.

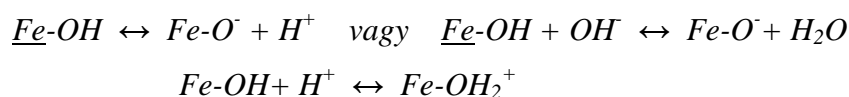
A montmorillonit szuszpenziók kolloid stabilitása függ a cserélhető kationok minőségétől. Tombácz et al (1989) cikkből pedig kiderült, hogy a híg Na- és Ca-montmorillonit szuszpenziókban meghatározott koaguláló érték nem a cserélhető, hanem a koaguláltató elektrolit kationjának minőségétől függ, amelyet a koagulálás során lejátszódó ioncserével lehet magyarázni, miután meghatározták a szuszpenziók Na⁺- és Ca²⁺-ionjainak felületi és oldatfázisbeli megoszlását az egyensúlyi elektrolitoldat ionaktivitásának (Na- és Ca-ionszelektív elektród), ill. az ionok koncentrációjának (AAS) mérésével.

2.5. Vas-oxidok

A litoszférában az oxidok legnagyobb részét a vas-oxidok és -hidroxidok alkotják. A vas a litoszféra harmadik leggyakoribb eleme, mely igen változatos formában (hematit, goethit, magnetit, maghemit, stb.) fordul elő (Cornell & Schwertmann, 1996).

Talajokban közös jellemzőjük, hogy a felületükön képesek megkötni a különféle szerves anyagokat, szervesetlen anionokat illetve a kationokat, ezáltal megváltoztatva ezek szabad formáinak koncentrációját (Filep, 1988). A különböző kristályszerkezetű vas-oxidok részecskéi rendszerint kolloidméretűek (pl. ferrihidritek ~5-10 nm, goethit és hematit ~10-50 nm). Száraz körülmények között a felületi vas atomok koordinációs szférája hiányos lehet (Cornell & Schwertmann, 1996). Víz jelenlétében azonban, a vas atomok koordinálódnak a vízmolekulákkal megosztva a magányos elektronpárjaikat. A megkötődő vízmolekulák többnyire disszociálnak, a felületet beborítják a kialakuló hidroxilcsoportok, amelyek az alattuk lévő vasatomokat koordinálják, Fe-OH felületi helyek alakulnak ki. A vas-oxidok hidroxileződése gyors reakció, amelyet követ a további vízmolekulák adszorpciója. Az adszorbeált víz hidrogénhidakkal kötődik a felületi hidroxilcsoportokhoz. A Fe-OH csoportok felületi sűrűsége függ a kristályszerkezettől és a különböző kristálylapok kifejelettségének mértékétől (Cornell & Schwertmann, 1996). Az oxidok felülete, eltekintve a mesterséges száraz körülményektől, rendszerint az adszorbeált vízmolekulák disszociatív kemisorpciójával képződő felületi hidroxilcsoportokkal borított.

A Fe-OH csoportok disszociációs és asszociációs folyamatai a következő egyenletekkel jellemezhetők (Erdemoglu & Sarikaya, 2006):



Mint minden fém-oxidra, így a vas-oxidokra, magnetitre, hematitra is jellemző a nulla felületi töltésnek megfelelő pH, a PZC (point of zero charge), ahol a felületen a pozitív és negatív helyek száma megegyezik. Ennél alacsonyabb pH-k esetén a vas-oxidok a felület Fe-OH helyein a fenti egyenletnek megfelelő protonálódási folyamat révén Fe-OH_2^+ -helyek alakulnak ki, míg magasabb pH-értékeknél deprotonálódás (H^+ -disszociáció vagy OH^- asszociáció) játszódik le, ennek eredményeként negatív Fe-O^- helyek jönnek létre a felületen.

Az adott pH-n kialakuló felületi töltéssűrűséget az oldott elektrolitok töltésárnyékoló hatásuk révén befolyásolják (Cornell&Schwertmann, 1996; Sun et al, 1998).

A **Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)** a legrégebb óta ismert vas-oxid (Cornell&Schwertmann, 1996). A természetben vörösvaskőként nagy telepekben és sok különböző megjelenési alakban fordul elő, mint pl.: vascsillám, vérkő, stb. (Filep, 1988). Vastartalma: 40-65% között változik. Fizikai tulajdonságait tekintve vörös színű, trigonális romboédes szerkezetű, paramágneses anyag. Fajlagos felülete általában $2\text{-}90\text{ m}^2/\text{g}$ (Cornell and Schwertmann, 1996). Az iparban fontos színezőanyag.

A **Magnetit (Fe_3O_4)** vastartalma: 45-70% között változik Sötétszürke-fekete színű, szabályos rendszerben holoédesen kristályosodó, ferromágneses anyag. A természetben a legfontosabb és legelterjedtebb vasérc. A szintetikus úton előállított (Sun et al, 1998, Tombácz et al, 2007) magnetit primer részecskéi jellemzően kisebbek mint 20 nm és általában aggregáltak. A magnetit részecskék fajlagos felülete általában $4\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$ között változik. Az irodalmi adatok alapján a magnetit PZC-értéke 3,8 - 9,9 közé esik (Sun et al, 1998; Marmier et al, 1999; Tombácz et al, 2001).

A magnetitre jellemző, hogy oxidációs folyamat során a stabilabb **maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)** formává alakul, mely vörösbarna és szintén ferromágneses tulajdonsággal rendelkező természetben gyakran előforduló tetragonális szerkezetű ásvány. Fajlagos felülete: $4\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$. Az ipar számára fontos mágneses pigment.

2.6. Humuszanyagok

A humuszanyagok növényi és állati maradványok fizikai-kémiai és mikrobiológiai degradációját követő felépülés során, az ún. humifikációs folyamatban képződő főként savas jellegű makromolekulás szerves anyagok keveréke, melyek a talajban, felszíni és talajvizekben, különféle természetes üledékekben, levegőben is megtalálhatók, disszociált vagy precipitált formában.

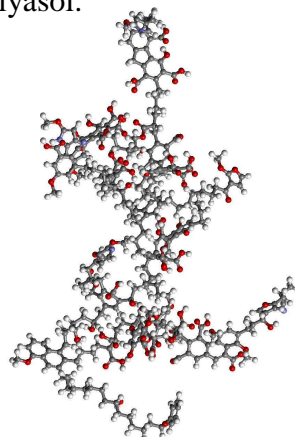
Ezek a funkciós csoportokban gazdag makromolekulás anyagok igen jelentős hatással vannak a környezeti rendszerekre, számos környezeti kémiai folyamatot befolyásolnak,

meghatározó szerepük van az anyagmozgásban, mely pedig kihatással van a szennyezőanyagok sorsára a természetes vizes rendszerekben. Változatos funkciók csoportokkal rendelkeznek (Hizal & Apak, 2005), melyek közül a karboxil és a fenolos hidroxilcsoportok a legfontosabbak a reakciók szempontjából. Ezeknek az oxigén tartalmú savas funkciók csoportoknak a disszociációs állapota határozza meg a humuszanyagok viselkedését, kémiai, fizikai és kolloidkémiai tulajdonságait (Tipping, 2005; Tombácz 2002).

A humuszanyagok kinyerésére és a frakciók szétválasztására számos módszer ismeretes (Schnitzer, 1978; Filep, 1988). A talajok szerves anyagának elválasztására leggyakrabban a NaOH oldattal történő lúgos extrakciós módszert használják. A humuszanyagok a forrásanyagokból történő kinyerési eljárástól függően kisebb nagyobb eltéréseket mutatnak, valójában csak műveletileg definiálhatók, így a humuszanyagok kinyerését a Nemzetközi Humuszanyag Társaság (International Humic Substances Society, IHSS) egységesítette. A vizes, illetve talajmintákra (Swift & Sparks, 1996) vonatkozó leírások a társaság honlapján (www.ihss.gatech.edu) is megtalálhatók. A műveleti definíció alapján, az oldhatósági tulajdonságaikat figyelembe véve történik a humuszanyagok csoportosítása: a lúgos kezelés nem oldható maradéka a humin, a savval kicsapható rész a huminsav, a savas kezelés után oldatban maradt frakció pedig a fulvósav (Aiken et al, 1985; Hayes et al, 1989). A különböző módszerekkel, széles körben elvégzett vizsgálatok eredményei azt igazolják, hogy a humuszanyagok kémiai, molekulaszervezeti szempontból igen összetettek (Hayes et al, 1989). Ezeket az anyagokat főként szén, hidrogén és jelentős mennyiségű oxigén építi fel, az egyéb elemek (nitrogén, kén stb.) mennyisége változó és függ a származási helytől (Rice & MacCarthy, 1991). Különböző spektroszkópiai vizsgálatokból kiderült, hogy ezekben a makromolekulákban az oxigén karboxil-, karboxi-, éter-, észter-, hidroxil-, illetve kinonstruktúra formájában van jelen. A nitrogén önálló funkciók csoportban és gyűrűalkotó atomként is előfordulhat. A humuszmolekulák poláris, hidrofil részei a heteroatomok környezetéhez rendelhetők. A kondenzált aromás gyűrűk és az alifás szénhidrogén részek hidrofób tulajdonságúak, mennyiségüktől függően amfifil karaktert kölcsönöznek a humuszanyagoknak (Hayes et al, 1989; Tombácz & Rice, 1999; Tombácz et al, 1999, Jones & Bryan, 1998; Obreza et al, 1989). Nem elhanyagolható a humuszanyagok eredete sem, szerkezetüket tekintve, ugyanis a barnaszénből származó huminsavak aromásabbak és kevésbé savasak, mint a tőzegeből kinyert, alifás komponensekben gazdagabb minták (Hayes et al, 1989).

A humuszanyagok szerkezetére, fizikai- és kémiai tulajdonságaira irányuló kutatások eredményei alapján a korábbi, lineáris polielektrolit analóg szerkezetet feltételező régebbi

irodalmak (Schnitzer, 1978) szerint a vizes rendszerekben a huminanyagok makromolekulás gombolyag, az újabb elképzelések szerint pedig a keresztkötések miatt korlátozott expansziójú térhálós nanorészecskék formájában vannak jelen (Johnston & Tombácz, 2002). A humuszmolekula kémiai modelljének megalkotásához a különböző eredetű mintákat vizsgáltak és a leggyakrabban előforduló fragmentumokból számítógépes szimulációval állították elő a legvalószínűbb szerkezetet (6. ábra bal oldali része). A szimulációs térszerkezet (6. ábra jobb oldali része) egy valószínű konformációs állapotot mutat, amit a vizes oldat összetétele (pH és ionerősség) jelentősen befolyásol.



5. ábra: Egy humuszmolekula valószínűsített szerkezete két- (Schulten, 1995) illetve háromdimenziós ábrázolásban (Johnston & Tombácz, 2002).

Az ábrán jól látszik, hogy a humuszanyagok váza aromás és alifás szerkezeti részeket is tartalmaz, melyekhez nagyszámú és változatos funkciós csoport kapcsolódik.

Számos kutatás eredményeként derült ki, hogy a kisebb méretű frakciók általában aromásabb karakterűek és funkciós csoportokban gazdagabbak, mint a nagyobbak (Specht et al, 2000), míg a nagyobb molekulásúlyú, hidrofób frakciók erős affinitást mutatnak az agyagásványok felületéhez (Katsumata et al, 2003). A frakciók molekulásúlya egyes kutatások szerint 1000-10000 közé esik (Thurman et al, 1982).

A savas karakterű humuszanyagok sav-bázis tulajdonságainak jellemzéséhez a savas csoportok mennyiségének és erősségének ismerete szükséges, amit potenciometriás sav-bázis titrálási adatok kiértékelésével határozhatunk meg. A titrálási görbék kiértékeléséhez általában különböző modelleket használnak, amelyekben a huminsavak disszociációját egyszerűbben közelítik. Leggyakoribb feltételezések szerint a disszociáció két lépcsőben megy végbe, egy erősebb és egy gyengébb savas csoporthoz rendelve, amelyek azonosíthatók a karboxil és a fenolos-hidroxil csoportok disszociációjával (Tombácz, 1999). A titrálás eredményeként a savasságot, a savas csoportok teljes mennyiségét általában mekv/g vagy mmol/g egységben adják meg, melynek értéke huminsavakra általában 3-6 (Theng, 1979). A

funkciós csoportok disszociációjának mértékét jelentősen befolyásolják a körülmények, például nagy pH és kicsi ionerősség esetén teljesen disszociáltak. Ekkor a molekulák negatív töltésű részei igyekeznek minél távolabb kerülni egymástól, azaz a makromolekula expandált állapotban van. Alacsonyabb pH értékeknél és az ionerősség növekedésével a térháló mérete csökken. Tehát amellett, hogy a vizes rendszerekben jelenlévő humusz molekulák kémiaiilag és méret szerint nem egységesek, a részecskeméretük igen változékony, amit a közeg pH-ja és az oldott elektrolitok mennyisége is befolyásol (Gu et al, 1996a; 1996b).

A humuszanyagok jellemzésére igen elterjedt az UV-látható spektroszkópia is (Schnitzer, 1978; MacCarthy et al, 1985). Viszont általában jellemző, hogy ez a kísérleti technika csak jellegtelen spektrumokat szolgáltat, így minősítési célokra a különböző hullámhosszakon mért abszorbancia-értékekből számított paramétereket (E_3/E_4 és E_4/E_6) illetve koncentrációra vonatkoztatott specifikus abszorbancia-értékeket ($SUVA_{254}$) használják, amelyek segítségével a különböző anyagok összehasonlíthatók. Ezek az értékek összefüggést mutatnak a minták aromasságával, a humifikáció mértékével, valamint a molekulatömeggel is (Korshin et al, 1999). A színhányad értékek (E_3/E_4 és E_4/E_6) számítása során a 300, 400 nm illetve a 465, 665 nm hullámhosszúság értékeknél mért abszorbancia értékek hányadosát számítjuk ki, melyek értékei huminsavakra a következők: E_3/E_4 : <5 és E_4/E_6 : 3-5. A $SUVA_{254}$ (specifikus UV abszorpció) értéke huminsavak esetében általában <10, kiszámítása során a 254 nm -nél mért abszorbancia értéket osztjuk a koncentráció és a küvettahosszúság szorzatával ($A_{254}/(c \cdot l)$) (c [mg/dm³] * l [m])) (Wall & Choppin, 2003; Korshin et al, 1999). A minta $SUVA_{254}$ értéke a minta aromaticitásával erősen korrelál (Korshin et al, 1999).

A huminsavak a talajban szabadon, vagy különböző makro- és mikroelemekhez, illetve nehézfémekhez kötve találhatók. A fémionokkal általában változatos összetételű komplexeket képeznek (Akbour et al, 2002; Liu & Gonzalez, 2000). A komplexképződés vizsgálatára több módszer is alkalmasnak bizonyult, például a potenciometriás sav - bázis titrálás illetve az ionszelektív elektróddal végzett titrálások, de a voltammetriás módszert, illetve a fluoreszcencia spektroszkópiát is használják (Illés, 2005). A huminsav molekulák fémionokkal képzett kötéseinek erőssége különböző, míg a vas, az alumínium és a réz erősen kötődik a humuszmolekulához, addig a kalcium, a nikkel és az ólom közepes erősséggel, a magnéziummal pedig meglehetősen gyenge kötést alakít ki (Filep, 1988; Lövgren & Sjöberg, 1989; Arias et al, 2002; Martyniuk & Wieckowska, 2003). Egyes irodalmak szerint a fémionok főként a karboxil csoportokhoz kötődnek (Benedetti et al, 1995, Tipping 2002, Zhou et al, 2005).

2.6.1. Humuszanyagok adszorpciója ásványi részecskéken

A talaj mikro- és makropórusos rendszere az ásványi részecskék fokozatos aggregációjának eredményeként alakul ki az adott körülményeknek megfelelően. A kialakult talajszerkezet kulcsfontosságú a talaj funkciójára nézve. A természetes rendszerekben (talajokban, vizekben) jelenlévő szerves és szervetlen komponensek (agyagásványok, fém-oxidok) általában nem önállóan, hanem egymáshoz kapcsolódva fordulnak elő.

A humuszanyagok kitüntetett affinitást mutatnak a szilárd felületekhez amfifil és makromolekulás jellegük miatt. Így természetes rendszerekben a velük együtt létező, összes ásványi részecske felületén képesek adszorbeálódni. A specifikusan adszorbeálódó szerves polianionok befolyásolják a természetes pórusos rendszerekben a kolloidok transzportját (Kretzschmar et al, 1998), kulcsfontosságúak a szén körforgásában a szilárd fázisban akkumulálódott fizikailag védett és kémiaiilag stabilizált formában lévő szerves anyagok (Kaiser et al, 2000). Ha nincs jelen szerkezetképző fémionok (pl. Ca^{2+}), az adszorpciót elsődlegesen a pH és az ionerősség határozza meg. Ez a két hatás nem választható el egymástól. Tisztított agyagásványok és oxidok extrahált humusz komponensekkel (humín- és fulvosavakkal) való kölcsönhatásának tanulmányozása (Tombácz et al, 1988a; 1988b; 1990a; 2000a; Illés & Tombácz, 2003), a pH és az ionerősség fontos szerepét mutatta. A tapasztalat szerint ugyanis a savas pH-tartományban az ionerősség kismértékű növelése a látszólagos huminsavadszorpció ugrásszerű növekedését okozza míg semleges vagy enyhén lúgos rendszerekben a sókoncentráció nagyságrendekkel nagyobb növelése idézte csak elő a humátadszorpció nagyobb mértékű növekedését. Kolloidstabilitás-elméleti számításokkal valószínűsítették (Tombácz et al, 1988a; 1988b; 1990a; 1990b), hogy a pH és ionerősség-változás együttes hatására a visszaszorult disszociációs és/vagy árnyékolt töltésállapotú huminsavrészecskék koagulálhatnak, vagyis az adszorpció mellett a szerves anyag fázisszeparációja is csökkentheti a huminsav egyensúlyi koncentrációját. Savas pH-tartományban a huminsav homokoagulációja a valószínű, amely már viszonylag kis sókoncentrációknál (<10 mM) lejátsszódik. Semleges és enyhén lúgos pH-kon jóval nagyobb sókoncentrációknál (200-500 mM) a humát- és montmorillonitrészecskék heterokoagulációja valószínűbb, mint a humátrészecskék homokoagulációja (Tombácz et al, 1990b).

A pH hatása a huminsav-adszorpció esetében különösen szembetűnő a pH-függő, változó felületi töltésű adszorbensek esetén. Az adszorpciót $\text{pH}_{\text{PZC}} \approx 8,3$ alumínium-oxidon vizsgálták (Tombácz et al, 2000a), így pH~8 közegben a humátanionok semleges, hidratált oxidfelületen, az Al-OH felületi aktívhelyeken kötődnek meg. Lúgosabb pH-kon az Al-OH

helyek deprotonálódnak, az oxidrészecskéken a pH növekedésével növekvő negatív felületi töltéssűrűség alakul ki, a negatív potenciálú lokális elektrosztatikai tér gátolja a humátanionok felületre jutását, így a humát-adszorpció a pH növekedésével csökken. Az alumínium-oxidon a PZC körüli és annál nagyobb pH-kon a humátanionok elsősorban a felületi Al-OH helyeket komplexálják, az adszorpció domináns mechanizmusa a felületi komplexképződés. A PZC-nél kisebb pH-kon az Al-OH helyek protonálódnak, a csökkenő pH-val növekszik a részecskék pozitív felületi töltéssűrűsége, a pozitív potenciálú lokális elektrosztatikai tér vonzza az ellentétes töltésű humátanionokat, így savas pH tartományban jelentősebb a huminsav-adszorpció. Hasonló mechanizmusra következtek a huminsav magnetiten történő adszorpciója esetén is (Illés&Tombácz, 2003).

Az agyagásványok csak csekély mennyiségű huminsavat képesek adszorbeálni, aminek oka, hogy a felületükön kialakuló izomorf szubsztitúció eredményezte negatív töltések taszítják a főként savas karakterű huminsav molekulákat. Szembetűnő, hogy a montmorillonit fajlagos felülete nagyobb, mint az oxidoké, mégis csak csekély mennyiségű huminsav képes megkötődni felületükön, ami a kristályszerkezet alapján értelmezhető, ugyanis a huminsav megkötésére alkalmas aktívhelyek (Al-OH) csak a lamellák élein vannak, az élfelület nagysága pedig a teljes felület tized részére becsült (Tombácz, 2002).

A huminsav kölcsönhatása a montmorillonittal talajtani szempontból is igen jelentős két vagy többértékű kation jelenlétében, melyek képesek kationhidat létesíteni az agyagásvány és a szervesanyag között (Theng 1979, Tipping 2002, Akbour et al, 2002, Bronick & Lal, 2005). Gu és társai (1996). Ezekben a cikkekben megemlítik a kationhíd képzést mint egy lehetőséget a NOM ásványi felületekhez való kapcsolódásának folyamatában, valamint említést tesznek az anioncseréről, a ligandumcseréről (felületi komplexképződésről), a hidrofób kölcsönhatásokról és a hidrogén kötésről. Az utóbbi évtizedben a nehézfémek/fémek, montmorillonit/kaolinit és a huminsav kölcsönhatásait sokan vizsgálták (Yoon et al, 1998, Liu et al, 1999, Arias et al, 2002, Saada et al, 2003), mivel a huminsav komplexeket képez a fémekkel/nehézfémekkel ezáltal befolyásolja a transzportjukat a természetes rendszerekben. Ezen kívül fontos megemlíteni, hogy a kalciumionok szerepének fontossága másodlagosnak tűnik manapság, miközben a talajban végbemenő folyamatok és a talaj pórusos rendszerének kialakításában igen fontos szerepet játszik. NOM (natural organic matter, természetes szerves anyag, jelentős humuszanyag tartalommal) adszorpcióját agyagásványokon kismennyiségű kalciumion jelenlétében Specht és társai vizsgálták (2000) semleges körüli pH-n és meglepő eredményre jutottak, ami szerint a kalciumionok jelenléte mérhető/észlelhető hatást nem mutatott az adszorpció során. Liu és társai (1999) kétértékű

ionok jelenlétében kismértékű növekedést tapasztaltak a huminsav adszorpciója során pH~6,5 értéknél. Feng és társai (Feng et al, 2005) NMR mérésekkel vizsgálták tőzegeből származó huminsav szorpciós folyamatait kaoliniten és montmorilloniton különböző oldatkörülmények között. Tapasztalataik szerint a tőzegeből kinyert huminsav szorpciója nő az ionerősség növelésével és a pH csökkentésével, valamint ha a háttélelektrolit Ca^{2+} még nagyobb mennyiségű huminsav adszorbeálódik az agyagásványok felületén.

2.6.2. Humuszanyagok hatása az ásványi részecskék szerkezetképzésére

Az összetett, több ásványi komponenst és humuszanyagokat is tartalmazó tömény rendszerek vizsgálatával talajreleváns információkat nyerhetünk. A talajok szilárd váza a részecskék aggregációjával felépülő halmaz (Sposito, 1984; Filep, 1988), a kialakuló mikroszerkezet az oxid, főleg a kolloid méretű vas-oxid, és az agyag részecskék közötti kölcsönhatástól függ, amit alapvetően befolyásol a talajok szerves, elsősorban humuszanyag tartalma (Newman & Hayes, 1990; Cornell & Schwertmann, 1996).

Annak megítélésére, hogy milyen hatást gyakorolnak a humuszanyagok a tömény rendszerekben kialakuló részecske hálózat szerkezetére, a tömény montmorillonit és montmorillonit-vas-oxid szuszpenziókkal reológiai vizsgálatokat végeztek (Tombácz, 2003) montmorillonit és montmorillonit-hematit modell rendszerekben növekvő mennyiségű huminsav jelenlétében. A huminsavat nem tartalmazó kissé savas tömény szuszpenziókban, a részecske hálózat kialakulását, a plasztikus gélek képződését a növekvő mennyiségű huminsav mindkét rendszer esetén gátolja, a szuszpenziók elfolyósodnak. A növekvő huminsav koncentrációnál mért görbék plasztikus jellege fokozatosan eltűnik, a legnagyobb huminsav tartalmú ($>0,5 \text{ mmol/dm}^3$) montmorillonit szuszpenziók már folyáshatár nélküli, csaknem ideális viszkózus rendszerek. A montmorillonit lamellák él-lap és a kevert szuszpenziókban a hematit részecskékkal megerősített heterokoagulált részecskehálózat optimális szerkezetét jellemző nagy folyáshatár értékek a növekvő huminsav mennyiséggel nagymértékben csökkennek jelezvén a fokozatosan összeomló szerkezetet. A montmorillonit szuszpenzióban már kisebb mennyiségű ($>10 \text{ } \mu\text{mol/g}$) huminsav képes teljesen meggátolni az erős heterokoagulált szerkezet kialakulását. A hematittal kevert rendszerekben csak nagyobb ($>60 \text{ } \mu\text{mol/g}$) huminsav tartalomnál folynak el a szuszpenziók (3 g/100g a montmorillonit és 0,15 g/100g a hematit). A vas-oxid szolok kolloidstabilitását a huminsav jelenléte csak akkor növeli meg jelentősen, ha a rendszerekben lévő huminsavnak az ásványi részecskék egységnyi tömegére vonatkoztatott fajlagos mennyisége meghaladja a huminsav adott szilárd anyagra, vagy anyagokra vonatkozó adszorpciós kapacitását (Tombácz, 2003).

Indifferens elektrolitok jelenlétében a polianionos huminsavak, mint multifunkciós szerves komplexképzők hatása a következőkben összegezhető (Tombácz, 2003):

Ha a humuszanyagok nyomnyi mennyiségben vannak jelen: a negatív töltésű humát makroionok semlegesítik a pozitív töltésű pH-függő felületi helyeket a fém-oxidok, ill. az agyaglamellák él-helyei PZC-jénél kisebb pH-jú közegekben. Ennélfogva, a huminsavak nyomnyi mennyisége - elősegíti a fém-oxid részecskék homokoagulációját, mivel az adszorpciós borítottságtól függően bizonyos mértékig csökkenti a pozitív töltéssűrűséget és negatív töltésű foltokat hoz létre az oxid részecskék felületén, viszont - meggátolja az agyag lamellák él-lap heterokoagulációját az éleken lévő pozitív töltésű felületrészek befedése és/vagy áttöltése miatt. A kis adszorpciós borítottság tartományában az oldott humuszanyagok hatása a fém-oxid és agyagásvány diszperziók kolloidstabilitására éppen ellentétes, mivel az oxid részecskéknél az aggregációt, az agyag lamelláknál viszont a diszpergálódást segítik elő savas körülmények között.

Azonban, ha a humuszanyagok nagyobb mennyiségben vannak jelen: a kötött polianionok elfedik a fém-oxid és agyagásvány részecskék felületi tulajdonságai közötti különbségeket elegendően nagy adszorpciós borítottságoknál. A felület legreaktívabb, pH-függő töltéseket hordozó helyei, pl. az Al-OH , és Fe-OH helyek az alumínium- és vas-oxidokon és az élek törtekötésein lévő Al-OH helyek az agyag lamellákon fedetté válnak, az összes részecske egységesen negatív töltéshordozóvá válik. A polianionos szerves borítás kombinált szterikus és elektrosztatikus stabilizálást biztosít a részecskék felületén, diszpergáló hatású; így a sokrészecskét tartalmazó kevert ásványi szuszpenziók kolloidstabilitása lényegesen megnövekszik. Az ásványi részecskék polianionos humusz fedése meggátolja azok aggregálódását, növeli a vizes diszperziók kolloidstabilitását. A humuszanyagok elősegítik az ásványi részecskék diszpergálódását és a kolloid transzportot legtöbb vizes környezeti rendszerben. A talajrészecskék aggregációja nemcsak a talajszerkezet kialakulásában fontos, hanem a környezeti rendszerekben végbemenő transzport folyamatokban is. Azontúl, hogy a természetes vizekben diszpergált, nagyrészt talaj eredetű kolloid részecske mennyisége a vízgyűjtő terület talajszerkezetétől függ és a talajok degradációjával növekszik, a részecskék felületi tulajdonságai és aggregációja határozza meg sok szennyezés transzportját és végső sorsát a tavakban, tengerekben és az óceánokban. A talajok mikroszerkezete főleg a kolloid méretű vas-oxid és agyagásvány részecskék közötti kölcsönhatás szerint alakul, amit lényegesen befolyásol a talajok szervesanyag tartalma (SOM), a talajoldatok pH-ja, az oldott sók minősége és mennyisége. Ez utóbbiak közül különösen nagy jelentőségűek a kalcium ionok, amelyek hatásával jelen munkában foglalkoztam.

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1 Anyagok

Kísérleteim során főként Reanal gyártmányú, analitikai tisztaságú vegyszereket, közegként nagy tisztaságú ioncserélt vizet (Millipore) használtam. Az ettől való eltérések a módszerek leírása részben találhatók meg. A méréseket szobahőmérsékleten ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) és légköri nyomáson végeztem.

3.1.1. Na-montmorillonit szuszpenzió készítése

A kísérleteimhez felhasznált Na-montmorillonit szuszpenziót Wyomingi bentonitből (Swy-2: Na-montmorillonit, Crook County, Wyoming, USA) állítottam elő. Kationcsere kapacitása (CEC) 105 meq/100g (Grim & Güven, 1978).

Folyamatos kevertetés közben 20 g/L-es agyagásvány szuszpenziót készítettem, melyet a Stokes-féle ülepedési összefüggés:

$$v = (2 * (\rho_s - \rho_f) * g / 9 \eta) * r^2$$

ahol v : az ülepedés sebessége, r : a szemcse sugara, η : a közeg viszkozitása ($\eta_{\text{víz}}$ 20°C -on 0,001 Pas), ρ_s : a szemcse sűrűsége (montmorillonit esetében az érték $2,5 * 10^3 \text{ kg/m}^3$), ρ_f : a közeg sűrűsége (víz és híg vizes szuszpenziók esetében: 10^3 kg/m^3), g : $9,81 \text{ m/s}^2$, $r_{\text{Na-montmorillonit}}$: $0,5 \text{ }\mu\text{m} = 5 * 10^{-7} \text{ m}$, alapján számolt ideig ($t \sim 78$ óra) állni hagytam egy üveg ballonban, melyet 25 cm (h : 0,25m) magasságig töltött meg a híg szuszpenzió, tekintettel a $v=h/t$ összefüggésre.

Az ülepedési idő letelte után a felülúszót elválasztottam a kiülepedett nagyobb szemcseméretű anyagokat (homok és más agyagásványok) tartalmazó üledéktől. A kísérőásványok a bemért bentonit $\sim 10\%$ -át képezték, melyet szárítás után visszaméréssel határoztam meg. A montmorillonit szuszpenziót 1 M oldatkonzentrációnak megfelelő mennyiségű NaCl sóval kezeltem három alkalommal egymás után (közben 1-1 napig hagytam állni a szuszpenziót), ezt követően centrifugáltam 3000-es fordulatszámon 25 percig, majd az összegyűjtött fázist háromszor mostam desztillált vízzel, ezt követően dializáltam 0,01 M-os NaCl oldattal szemben. A szuszpenzió ionerősség egyensúlyának beállítását vezetőképesség méréssel ellenőriztem naponta mérve a vezetőképességet belül, a dializálandó szuszpenzióban és a külső részben. Majd a kapott szuszpenzió koncentrációját tömegállandóságig való szárítással határoztam meg. A szuszpenzió tárolása hűtőszekrényben történt $\sim 4^\circ\text{C}$ -on.

3.1.3. Magnetit szintetizálása

A vizsgálataim során használt magnetit szol a következő módon készült (Sun et al, 1998).

A 0,25 mól (57,88 g) Fe_3O_4 előállításához a frissen készített tömény (0,275 mól) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ és (0,5 mól) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ~100 ml vízben oldott oldatokat 0,2 μm átmérőjű mikroszűrőn átszűrtem, majd ezeket egy főzőpohárban összekevertem. A Fe(II)- só oldatából 10 % felesleget kell használni. A beoltás során a 2 literes főzőpohárban lévő 200 cm^3 vízhez 0,2 cm^3 koncentrált vas-só oldatot adtam, majd néhány csepp tömény NaOH oldattal kicsapattam (a szuszpenzió sárgás, zavaros). Hozzáadtam a tömény vas-só oldatokat, majd a 100 cm^3 vízben oldott 2,05 mól NaOH tartalmú lúg oldatot intenzív keverés közben, két részletben adtam az elegyhez. Az első adagot lassan hozzáadva vörösesbarna, majd a második részletet egyszerre az elegyhez öntve fekete szuszpenziót kaptam. Néhány perces intenzív keverés után a csapadékot Millipore vízzel dekantálva a semleges kémhatás eléréséig mostam, majd a pH-t ~2-re beállítottam HCl oldattal. A savas szuszpenziót a peptizálódás eléréséig vízzel mostam, majd dializáltam 1mM koncentrációjú HCl oldattal szemben. A dialízis hatékonyságát vezetőképesség méréssel ellenőriztem. A szuszpenzió koncentrációját a következőképpen határoztam meg. Ismert térfogatú és tömegű magnetitet szárítószekrényben 105 °C-n hevítettem a tömegállandóság eléréséig, majd analitikai mérlegen visszamértem a szilárd anyag tömegét. A kísérletek során a tömény és az abból hígítással készített szuszpenziókat használtam.

3.1.4. Hematit szintetizálása

A hematit szuszpenzió előállítása a következő módon történt (Chorover et al, 1997).

Koncentrált (1,82 mól) FeCl_3 -ot tartalmazó törzsoldatot készítettem, majd ebből egy 0,72 M-os hígítást készítettem, mely 3,75 mM HCl-t is tartalmazott. Az oldatot a felhasználás előtt 0,2 μm -es szűrőn átszűrtem. Ezt követően 3,75 mM-os HCl oldatot forrásig melegítettem majd intenzív keverés közben az előzőleg elkészített frissen szűrt 25 cm^3 FeCl_3/HCl oldatot hozzáadtam, majd visszafolyós hűtővel forrásban tartottam 24 órán át. A kapott vöröses színű szuszpenziót centrifugáltam 40 percen át 10000-es fordulaton Sorvall RC 5B Plus típusú szupercentrifugában. A nagy mennyiségű, körülbelül egy liter térfogatú oldatból nagyon kevés: ~2,5 g hematit keletkezett, így az előállítást többször kellett ismételni. A megfelelő mennyiségű hematit előállítása után a szuszpenziókat összekevertem, majd dializáltam 1mM-os HCl-al szemben. A szárazanyag tartalom meghatározása szárítószekrényben 105°C-on, tömegállandóságig való szárítással történt.

3.1.2. Huminsav kinyerés és oldatkészítés

A vizsgálataimhoz használt huminsav oldathoz a nátrium-humát oldatot készthelyi tőzegből állítottam elő lúgos extrakcióval az IHSS előirata szerint (Swift & Sparks, 1996).

A kinyerés során ~120 g tőzeget 300 ml vízben diszpergáltam, majd rendre 1 M HCl-as (fulvósav extrakció), 1 M NaOH-os (huminsav extrakció), 6 M-os HCl-as (a kioldott HA kicsapása a felülúszóból) kezelést alkalmaztam. Az egyes lépések során a szilárd fázist elválasztottam a fulvósavtól, mellyel vizsgálatokat nem végeztem. A kicsapódott HA újraoldását 0,1 M-os KOH-dal végeztem ~0,3 M KCl koncentrációt beállítva N₂ atmoszférában, majd a koagulált részt centrifugálással eltávolítva, végül a felülúszóból 6 M HCl-val kicsapva a HA-t. Ezt követően 0,1 M HCl/0,3 M HF eleggyel kezelve hamumentesítettem a HA csapadékot, majd centrifugálás után desztillált vízzel szemben dializáltam a kinyert HA-t. A kloridmentesség ellenőrzését AgNO₃-oldattal végeztem el. A bemért ~120 g nedves tőzegből ~5,4 g HA-t kaptam.

A Na-humát oldatot a megfelelő mennyiségű, ~0,7 g liofolizált huminsav ~ 30 cm³ 0,1 M-os NaOH-ban való feloldásával készítettem el. A felhasznált lúg mennyiségét a sav-bázis potenciometriás titrálási adatok alapján meghatározott teljes aciditás értékéből (savas funkciós csoportok mennyisége mmol-ban kifejezve 1 g szilárd anyagra vonatkoztatva) számítottam ki. Az oldódás elősegítésére ultrahangos kezelést alkalmaztam, Realsonic 06 készülékkel ~30 percen át. Majd 2 óra kevertetés után a kapott oldatot sav-formává alakítottam a következőképpen: Varion KSM kationcserélő oszlopon lassan, mérőlombikba csepegtetve átengedtem a humát oldatot, melyet az ioncsere előtt közvetlenül regeneráltam és kloridion mentesre mostam. Az ionmentesség ellenőrzése AgNO₃ reagenssel fekete háttér előtt történt. Az így elkészült huminsav törzsoldatból hígítással készítettem el a mérésekhez szükséges kisebb koncentrációjú oldatokat. A huminsav koncentrációját kétféleképpen határoztam meg: a savas funkciós csoportok mennyiségére vonatkoztatva, melyet a sav-bázis potenciometriás titrálások alapján számoltam ki, ill. szárazanyagtartalom méréssel 105°C-on szárítószekrényben való szárítás után.

3.2. Módszerek

3.2.1. Röntgendiffrakciós vizsgálatok (XRD)

Az röntgendiffrakciós vizsgálatok Philips PW 1830/PW 1820 röntgendiffraktométerrel történtek az előállított magnetit, majd az állás során képződött maghemit és a hematit azonosítása céljából, reflexiós módban, CuK α besugárzással ($\lambda = 0.154$ nm), 2-80 $2\Theta^\circ$ szög között mérve. A nanorészecskék röntgendiffraktogramja alapján a diffrakciós csúcs vonalkiszélesedésének adataiból meghatározható a közepes részecskeméret a Scherrer-összefüggés segítségével (Hunter, 1989).

$$D = K \cdot \lambda / L \cdot \cos \Theta$$

A képletben szereplő D a közepes részecskeméret, K a Scherrer-állandó (értéke: 0,94), λ a röntgensugár hullámhossza (0,154 nm), Θ a diffrakciós csúcs maximumának helye radiánban megadva, L pedig a diffrakciós csúcs szélessége szintén radián egységben.

A Bragg-egyenlet alapján pedig a kristályrácssíkok közötti távolságokat (d_L) lehet kiszámítani:

$$d_L = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin \Theta$$

ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, n egész szám (=1,2,3,...), Θ pedig az a szög, amely alatt a sugárzás a kristálysíkra esik (Atkins, 1992).

3.2.2. Fajlagos felület meghatározása BET-módszerrel

A liofilizált (fagyasztva szárított) magnetit és hematit minták fajlagos felületének meghatározása a Micrometrics cég által gyártott Gemini 2375 típusú automata gázadszorpciós készülékkel történt. A mintákat a mérőcsőben 100-120°C-on, 10^{-2} Torr vákuumban néhány órán át előkezelttem, majd a nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermákat felvettem a cseppfolyós nitrogén (77K) hőmérsékletén. Az adszorpciós izotermák megfelelő pontjaiból számította a program a BET-felületet (a_{BET}^s).

3.2.3. Potenciometriás sav-bázis titrálások

A potenciometriás sav-bázis titrálás gyakran alkalmazott módszer az oldategyensúlyok jellemzésére, valamint vizes oxid-szuszpenziók felületi töltéstulajdonságának jellemzésére melyek segítségével a részecskék felületi töltésállapotáról illetve protonálódási, deprotonálódási folyamatairól kapunk információt. A titrálás eredményét lényegesen befolyásoló tényezők: a használt elektród állapota, a háttélektrolit mennyisége, minősége.

Elengedhetetlen a titrálórendszer kalibrációja is. A pH kalibrációját kétnaponta végeztem, háromféle, ismert pH-jú pufferoldatból (Radelkis standardok) készített oldatok segítségével. A három pH-n mért kalibrációt csak akkor fogadtam el, ha a mérési pontokra illesztett egyenes Nernst-i meredekségű, az illeszkedés korrelációs koefficiense pedig 0,9998 feletti volt. A lúg (~0,1 M NaOH) mérőoldat hatóértékét átkristályosított benzoésavból készített 0,01 M koncentrációjú segédmérőoldattal, a sav (~0,1 M HCl) koncentrációját pedig a már ismert lúg koncentrációjának segítségével határoztam meg. A karbonát-mentesség ellenőrzése hidrazinszulfát mérőoldattal történt.

A mért adatok kiértékelése a H^+/OH^- ionok anyagmérlege alapján (a kiindulási és egyensúlyi koncentrációkat felhasználva), az adszorpciós modell szerint történt.

A potenciometriás titrálásokat a tanszéken kifejlesztett GIMET1 automata titrálóberendezéssel végeztem, amely két 665 Dosimat (Metrohm) bürettából és egy konverteren keresztül kapcsolódó potenciométerből van felépítve, ehhez kapcsolódik a pH-szenzor (Radelkis OP-0808 P típusú kombinált üvegelektrod) és a gázáramlást szabályzó szelep. Mindezek összehangolt működését egy személyi számítógépen futó, a tanszéken kifejlesztett AUTOTITR elnevezésű szoftver biztosítja. Az automatikus rendszer a megfelelő beállítások elvégzése után a titrálásokat a megadott paramétereknek megfelelően elvégzi és a mérési adatokat rögzíti.

A titrálásokhoz a CO_2 mentes atmoszférát nitrogéngáz áramoltatásával, a reaktánsok homogén elosztatását mágneses kevertetéssel biztosítottam. A titráló oldatokat a berendezéshez zárt csőrendszeren át csatlakozó edényben tároltuk, a méréseket 25°C-n légkondicionált laboratóriumban végeztük.

A titrálások előtt a vizsgálandó szuszpenziókat, ill. oldatokat 15 percen keresztül N_2 -gázzal buborékoltattam át. Az állandó ionerősség biztosítása érdekében háttérelktrolitként NaCl-oldatot használtam, melynek koncentrációja 0,01 és 1 M között változott a Na-montmorillonit és a magnetit valamint 0,005 és 0,5 M között a hematit és a huminsav titrálása során. A szuszpenzió titrálása előtt a háttérelktrolitot is megtitráltam (ez az úgynevezett blank titrálás) a sav és a lúg egymásra vonatkoztatott titerének ellenőrzésére, ill. a savas és lúgos „oldalra” vonatkozó kísérleti aktivitási koefficiensek (a bemért H^+/OH^- koncentráció és az elektróddal mért aktivitás hányadosa) meghatározására:

$$S_a = c_{H^+} / 10^{-pH} \text{ és } S_b = c_{OH^-} / 10^{-pOH} = c_{OH^-} / 10^{pH-pK_v} = c_{OH^-} / 10^{pH-14,1}$$

Ahol S_a és S_b a savas és lúgos tartományban a titráláskor bemért mérőoldatok pontos hatóértékének ismeretében számolt proton- és hidroxidion-koncentrációk és a mért pH-kból

számolt aktivitások lineáris függvényeinek meredekségei, $pK_v = 14,1$ a víz ionszorzata. A háttélektrolitok titrálása lineáris módban, míg a minták titrálása egyensúlyi módban történt, a vas-oxidok esetében egy beméréssel ciklusosan, míg a montmorillonit és a huminsav titrálásánál három külön beméréssel titráltam a három különböző ionerősségű oldatot/szuszpenziót és a háttélektrolitokat.

A nettó felületi proton többlet (Δn^σ) meghatározásának alapja a H^+/OH^- ionok anyagmérlegének számítása. A nettó felületi proton többletet a H^+ ($n_{H^+}^\sigma$) és OH^- ($n_{OH^-}^\sigma$) ionok felületi többleteként definiálhatjuk, amelyet a szilárd anyag egységnyi tömegére vonatkoztatunk. Híg oldatokból történő adszorpció esetén a felületi többletmennyiség (n_i^σ) az oldott anyag (i) kiindulási és egyensúlyi koncentrációjának különbségével arányos ($n_i^\sigma = V(c_{i,0} - c_{i,e})/m$) és számítható, ahol V a folyadékfázis térfogata és m az adszorbens tömege (Everett 1988). A különböző mennyiségű és minőségű háttélektrolitok titrálása alapján a H^+/OH^- aktivitását a koncentráció függvényében ábrázolva lineáris pontsorozatokat kapunk, ha az elektród aktivitása megfelelő. Az ezen pontokra illesztett egyenesek meredeksége megadja a H^+/OH^- ionok kísérleti aktivitási együtthatóját a savas ill. a lúgos tartományban. Ezeket felhasználva számoljuk a $n_{H^+}^\sigma$ és a $n_{OH^-}^\sigma$ értékeket a titrálás minden pontjára a kiindulási és az egyensúlyi koncentrációk segítségével.

Mivel ez a módszer a H^+/OH^- ionok anyagmérlegén alapul, így a minta savas vagy lúgos szennyeződéseit is méri, ezek jelenlétében téves eredményekhez vezet, ezért fontos a minták körültekintő előkészítése.

Ezzel a módszerrel a huminsav pH-függő disszociációját, valamint a montmorillonit, magnetit és hematit minták felületi töltés tulajdonságainak változásait vizsgáltam adott pH-tartományban. A huminsavat a hematitot és a magnetitet 3-10,5, míg a montmorillonitot 4-9 pH tartományban titráltam. Az egyensúlyi kritérium a montmorillonit, hematit és a magnetit esetében 0,0002 pH/s, a huminsav esetében pedig 0,0005 pH/s volt. A vas-oxidok titrálásánál az eredményeket a felülúszó fogyasztásával korrigáltam, mivel a szilárd részecskék mellett a felülúszóban lévő oldott specieszek (pl. az 1 mM HCl oldat) is hozzájárulnak a szuszpenzió protonfogyasztásához.

3.2.4. Adszorpció vizsgálatok

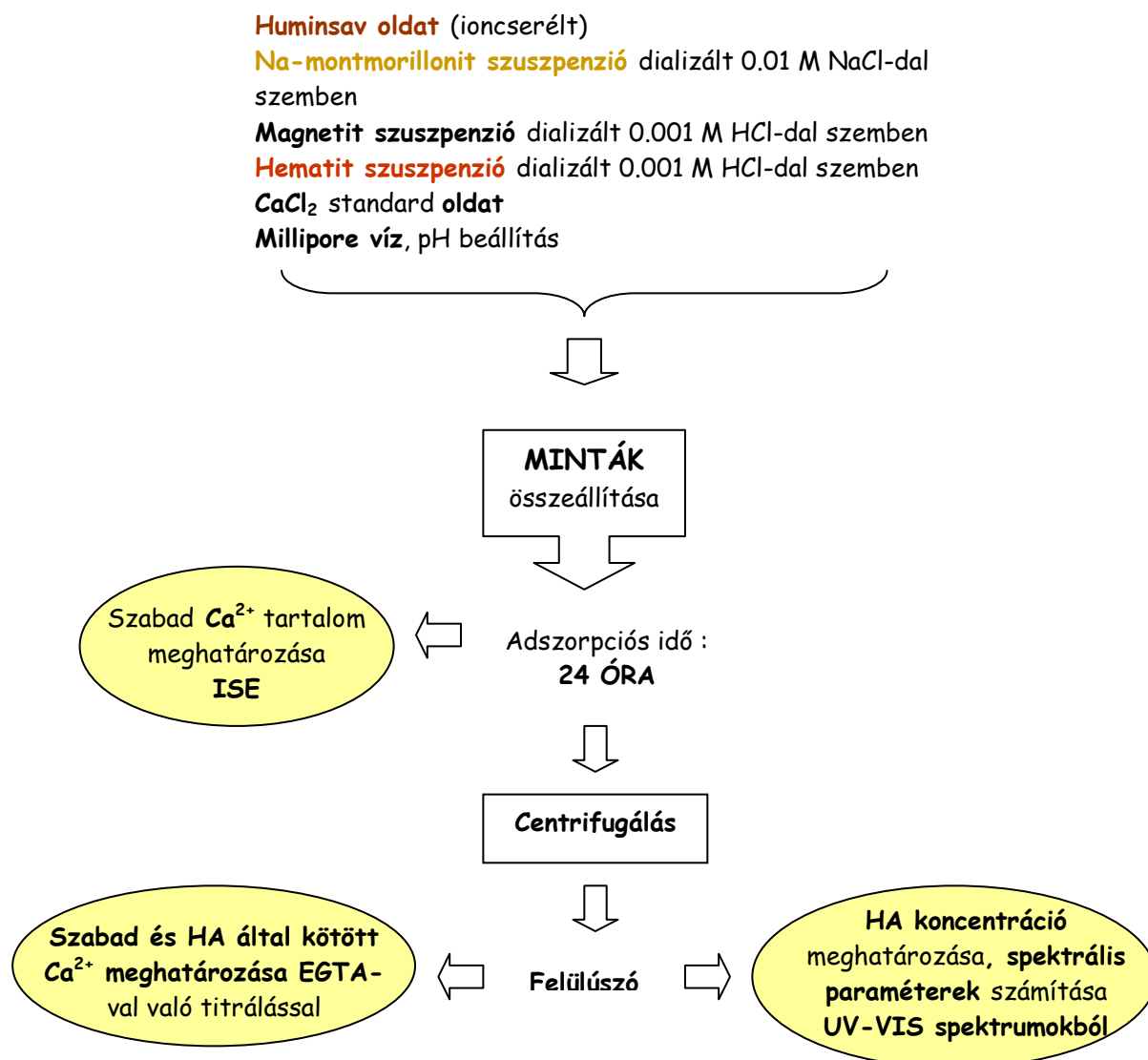
A természetes szervesanyagok (NOM) ásványi felületekre történő adszorpciója széles körben tanulmányozott, de még nem teljesen tisztázott még (Gu et al, 1996a). Így fontosnak tartottam a huminsav adszorpció vizsgálatának elvégzését kalciumionok jelenlétében tiszta Na-montmorillonit (Na-Mt), valamint Na-montmorillonit-magnetit és Na-montmorillonit-

hematit (Na-Mt/Mag és Na-Mt/Hem) keverék adszorbenseken. A vizsgálatok során mindig azonos körülményeket alkalmaztam, szobahőmérsékleten, légköri nyomáson, 0,01 M ionerősségnél és ~6,5 pH értéknél végeztem a méréseket.

Az adszorpciós sorozatokban állandó értéken tartottam a Na-montmorillonit koncentrációját (10 g/dm^3), valamint az agyagásvány-vasoxid arányt (30:1) a keverék adszorbensekben (Na-Mt/hematit és Na-Mt/magnetit). Azon mintákban, melyek a vas-oxidok valamelyikét tartalmazták a szilárd anyag tartalom szintén 10 g/dm^3 volt. A NaCl koncentráció minden sorozatban 10 mM volt. A huminsav (HA) funkciós csoportokra vonatkoztatott koncentrációit 0-1, ill. 0-3 mmol/dm³ között változtattam. A kalciumionok (Ca^{2+}) mennyiségét a Na-Mt kationcsere kapacitásához viszonyítva 25, 50, 75, ill. 100 % -nak megfelelő értékre állítottam be a különböző Ca^{2+} koncentrációknál mért adszorpciós sorozatokban, amely értékek 1,3; 2,75; 4,125; 5,5 mM oldatkonzentrációnak felelnek meg.

Az adszorpciós sorozatok pH értékét 0,1 M-os HCl vagy NaOH oldatokkal ~6,5-re állítottam be. A szuszpenziók térfogata $0,02 \text{ dm}^3$ volt minden esetben. Az adszorpciós egyensúly beállítására 24 órát hagytam, miközben a folyamatot folytonos kevertetéssel tettem teljessé. Az adszorpció idő letelte után a minták pH értékét ellenőriztem.

Ezt követően a mintákat különböző analíziseknek vetettem alá, amelyeket sorrendjét a 7. ábrán mutatom be.



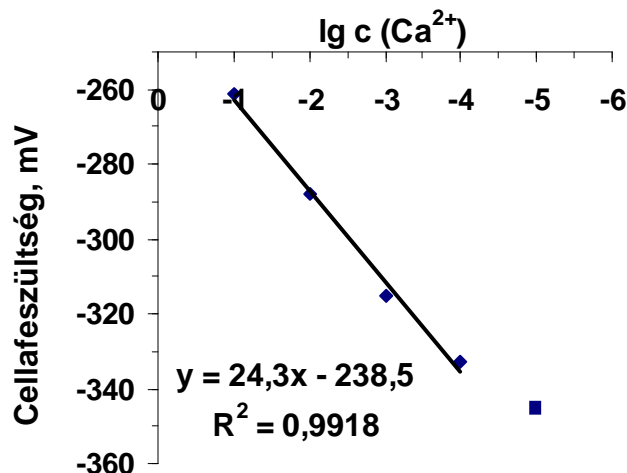
6. ábra: Az adszorpció mérések menetének sematikus ábrázolása

3.2.4.1. Szabad Ca²⁺ ionok koncentrációjának meghatározása

A 24 óra adszorpció idő eltelté után a szuszpenziókban a szabad Ca²⁺ ionok koncentrációját Ca²⁺-ionszelektív elektróddal (Radelkis által gyártott OP-Ca-0711P típusú elektróddal) próbáltam meghatározni közvetlenül a mért potenciálkülönbségek alapján referenciaelektrodként egy Ag/AgCl vonatkozási elektródot (Radelkis OP-0820P) használva.

A kalciumion-szelektív és a referenciaelektrod kondicionálását az elektród „Használati útmutató”-jában leírtaknak megfelelően végeztem el. Ezt követően az elektródot kalibráltam egy ismert koncentrációjú standard CaCl₂ oldatsorozat segítségével, melynek koncentráció tartománya 10⁻⁴ és 10⁻¹ mol/dm³ között volt. Bár az elektród 10⁻⁵ és 10⁰ mol/dm³ koncentráció tartományban jól használható, azonban csak ettől kisebb, az említett mérési

tartományban kaptam lineáris elektród választ. Az elektród kalibrációs görbéje a 7. ábrán látható. A kalibrációs egyenes meredeksége kisebb, mint a Nernst egyenletből a kétértékű ionokra várható -29 mV, reprodukálhatóság ± 2 mV volt. Az elektród a 3-11 pH tartományban alkalmazható, így az általam alkalmazott ~6,5-es pH értéknél is a megfelelő működését várhatunk.



7. ábra: Ca^{2+} szelektív elektród kalibrációs görbéje

A 10^{-4} - 10^{-1} M koncentráció tartomány tekinthető lineárisnak. A mérések menete a következő volt, az elkészített kalibrációs sorozatba, majd ezt követően a mintákba mágneses keverőt helyeztem, a Ca^{2+} szelektív elektródot és a referencia elektródot belemártva a mintába kevertetés közben hagytam, hogy az egyensúly beálljon, majd két perc elteltével, húsz másodperccel a keverés megállítása után olvastam le a cellafeszültség értékeket. Ezt követően a kalibrációs egyenes lineáris szakaszára illesztett egyenes egyenletét felhasználva számítottam ki az adott szuszpenzió szabad kalciumion koncentrációját.

3.2.4.2 A huminsavhoz kötött és a szabad Ca^{2+} ionok koncentrációjának meghatározása EGTA-val való titrálással

Ahhoz, hogy az adszorpció során a határfelületi rétegben és a tömbfázisban az anyagmennyiség változásokról információt kapjunk, nem csak a szabad kalciumion tartalmat, hanem a szabad és a huminsavhoz kötött kalcium koncentrációkat is meghatároztam a felülúszók aliquot részét EGTA-val (etilén glikol bisz(2-aminoetil éter)- N,N,N',N'-tetraecetsav) titrálva lúgos közegben kalmagit (Yoon et al, 1998; www.hach.com, method 8030) indikátorfestéket használva. Az indikátor színe az erősen lúgos közegben bordós-lilás színű volt, majd kékes-szürkés színűvé vált a kalciumionokat már nem tartalmazó oldatban. A titrálást Metrohm bürettával végeztem manuális módon. Az EGTA oldatot koncentrációját standard 0,1 M-os CaCl_2 oldattal hitelesítettem.

3.2.4.3. UV-látható spektroszkópia

A spektrofotometriás vizsgálatok UVIKON 930-as UV-VIS kétsugaras spektrofotométerrel történtek 25°C hőmérsékleten, 1 cm optikai úthosszúságú kvarcküvetákat használva. Az alkalmazott hullámhosszúság tartomány 200 nm-től 700 nm-ig terjedt.

Az abszorbancia mérésekhez a felülúszók lecentrifugálására volt szükség, ezt Sorwall RC 5B Plus típusú készülékben 60 percig 13000 fordulatszámon végeztem. Abban az esetben (nagyobb huminsav koncentrációknál) ha az abszorbancia értéke nagyobb volt, mint a megfelelő kalibrációs sorozat (koncentrációjuk 0,01 és 0,05 g/dm³ között változott) legnagyobb koncentrációjú tagjának abszorbancia értéke, hígítást készítettem a mintákból, melyet a koncentráció számításakor figyelembe vettem. A minták adszorpció utáni egyensúlyi koncentrációjának meghatározását 450 nm-es hullámhosszúság értéknél felvett kalibrációs egyenes alapján végeztem el. Az adszorbeált többlet anyagmennyiségeket kiindulási és az egyensúlyi koncentrációk különbségének segítségével az alábbi képlet alapján számítottam ki (Patzkó, 1996):

$$n^{\sigma} = V(c_0 - c_e)/m$$

ahol V a folyadékfázis térfogata (dm³) és m az adszorbens tömege (g), a montmorilloniton, illetve a keverék adszorbenseken adszorbeált huminsav mennyiségét a savas funkciók csoportok mennyiségére vonatkoztatva mmol/g egységben.

Az adszorbeált többlet anyagmennyiségeket ábrázolva a koncentráció függvényében adszorpciós izotermákat kapunk, melyekből az adszorpció mennyiségi viszonyaira és jellegére lehet következtetni.

3.2.4.4. Spektrális paraméterek változása

Az adszorpció során a kémiai nem egységes huminsav frakcionálódása is bekövetkezhet, amiről információt az UV-VIS spektrumokból meghatározott spektrális paraméterek értékeinek változásából kapunk. A felülúszók spektrumának felvétele után meghatároztam a humuszanyagok jellemzéséhez használt spektrális paramétereket: a SUVA₂₅₄ értékeket, valamint az E₃/E₄ és E₄/E₆ hányadosokat. A színhányad értékek (E₃/E₄ és E₄/E₆) számítása során a 300, 400 nm illetve a 465, 665 nm hullámhosszúság értékeknél mért abszorbancia értékek hányadosát számítjuk ki, melyek értékei huminsavakra a következők: E₃/E₄: <5 és E₄/E₆: 3-5. A SUVA₂₅₄ (specifikus UV abszorpciós érték) értéke huminsavak esetében általában <10, kiszámítása során a 254 nm -nél mért abszorbancia értéket osztjuk a

koncentráció és a küvettahosszúság szorzatának összegével ($A_{254}/(c [\text{mg/dm}^3] * l[\text{m}])$) (Wall & Chopin, 2003; Korshin et al, 1999). A minta SUVA_{254} értéke a minta aromaticitásával erősen korrelál (Korshin et al, 1999), a színhányad értékek (E_3/E_4 és E_4/E_6) fordítottan arányosak a humifikáció mértékével és összefüggésben állnak a molekulatömeggel (Korshin, 1999).

3.2.5. Zeta-potenciál mérések

A vizsgált komponensek és keverékek töltésállapotát jellemző zeta-potenciál meghatározását Zetasizer 4 készülékkel (Malvern, UK), kapilláris cellában (ZET 5104), 25 ± 0.1 °C-on végeztem el Windows alatt futó PCS ZETA program segítségével (ZetaSizer 4 User's Manual).

A műszer optikai rendszerét egy He-Ne lézer képezi, amelyből kiinduló sugárnyalábok azonos úthosszakat befutva, egymást keresztezve, kölcsönösen koherens sugárnyaláb-párt hoznak létre. Az elektroforézis cella platinázott platina elektródái között az elektromos mezőben mozgó részecskék fotonokkal ütközve a mozgás irányától függően megváltoztatják a lézerefény frekvenciáját (Doppler eltolódás). Az eltolódás mértékéből a részecskék sebessége, a cellában bekövetkező potenciálesés ismeretében pedig az elektroforetikus mobilitás (u_E) számítható:

$$v = q * E / 6 \pi * \eta * a = u_E * E$$

ahol v a részecske sebessége (elektromos térben), q a részecske töltése, E az elektromos mező térerővektora, η a közeg viszkozitása, a a részecske sugara, u_E pedig a részecske elektroforetikus mobilitása. A zeta-potenciál (ζ) pedig az elektrokinetikailag meghatározott elektroforetikus mobilitás alapján számítható a Henry-törvény segítségével ($u_E = (2\zeta\epsilon/3\eta)f(\kappa a)$), ahol ϵ a közeg permittivitása, η pedig a viszkozitása (Hunter, 1989; Shaw, 1986). Az elektroforetikus mobilitás méréseket 10 mM-os NaCl jelenlétében végeztem el, a zeta-potenciál értékeket a Smoluchowski-egyenlet ($\zeta = u_E * \eta / \epsilon$) használatával számítottam.

A műszer beállításait egy standard latex minta zeta-potenciáljának mérésével ellenőriztem. Az irodalmi érték -55 mV, a mért adatok pedig a műszer méréshatárán (± 5 mV) belül estek. A mintáim elektrokinetikus tulajdonságainak vizsgálata előtt, a meglévő szuszpenziók hígítását végeztem el, olyan töménységűre állítva a koncentrációkat, hogy a szórt intenzitás közepes értékű ($\sim 10^5$ beütésszám/ másodperc) legyen.

A mérésekhez 20 cm³ térfogatú rendszereket készítettem el, melyekben az ionerősség állandó (10 mM NaCl) volt. A mérések előtt minden esetben 1 perces ultrahangos kezelést végeztem.

3.2.6. Reológiai vizsgálatok

A vizsgálatokat RS 150 típusú HAAKE reométerrel végeztem. A méréseket kúp-lap geometriájú DC60/2 Ti jelzésű mérőfejjel végeztem, 25 ± 0,1°C-on. Reowin szoftver segítségével állítottam be a mérési opciókat és rögzítettem az adatokat. A mérendő mintaadagokat óvatosan, a már kialakult szerkezetet nem összeroncsolva, a mérőtányérra helyeztem majd a mérőfejet és a mintát csökkentett sebességgel (0,6 cm/min) közelítettem egymáshoz.

Háromféle méréssel jellemeztem a Na-montmorillonit (NaMt) szuszpenziók és az összetett rendszerek (Na-montmorillonitot, vas-oxidot, huminsavat és kalciumionokat tartalmazó rendszerek) folyási, szerkezetképzési tulajdonságait.

A **folyásgörbék** felvétele CR (controlled rate) mérési módban történt, 0-50 1/s sebességgradiens tartományban, 50 s-ig növekvő, majd 50 s-ig csökkenő forgási sebességeknél.

A viszkoelasztikus tulajdonságok tanulmányozása sztatikus körülmények között **kúszástesztakkal** (creep tests) a különböző koncentrációjú mintákon különböző nyírófeszültség alkalmazásával történtek. A mérések során a folyásgörbék alapján választott nyírófeszültséget alkalmaztam 60 s-ig és mértem a mintának a nyírás hatására bekövetkező deformációját, majd szintén 60 s ideig a hatóerőt megszüntetve vizsgáltam a minta relaxációját.

Dinamikus körülmények között **oszcillációs módban** is tanulmányoztam a szuszpenziók viszkoelasztikus tulajdonságait. A frekvenciafüggést 0,1-10 Hz között vizsgáltam, majd állandó frekvencia értéknél (1 vagy 2 Hz-nél a minta lineáris viszkoelasztikus tartományától függően) az amplitudó-függést a nyírófeszültséget változtatva 0,1-30 Pa között. A tárolási és a veszteségi modulusz, valamint a fáziseltolódás szögének változását vizsgáltam a nyírófeszültség növelésének hatására. Ezeket az értékeket a RheoWin szoftver segítségével számoltam ki.

A reológiai vizsgálatok során a következő méréseket végeztem el.

A **Na-montmorillonit** pH függésének vizsgálata során 15 cm³ össztérfogatú, 3 és 4 g/100g töménységű, 1,42 mM NaCl tartalmú mintákat készítettem, melyeket pH ~5, 6,5 és 8 értékre állítva folyásgörbéket vettem fel. A folyásgörbék „vissza” ágának lineáris szakaszát az

y-tengelyre történő extrapolációval a Bingham modellt alkalmazva kiszámítottam a Rheowin szoftver segítségével a folyáshatárértékeket. A viszkoelasztikus tulajdonságok tanulmányozása során a 3 g/100g koncentrációjú minta esetében 2, 3, 5 és 10 Pa, a 4 g/100g koncentrációjú mintánál 5, 10 és 13 Pa nyírófeszültséget alkalmazva vizsgáltam a szuszpenzió tulajdonságait. Az oszcillációs módban való vizsgálatok során a frekvenciafüggést 0,1 - 10 Hz között, majd állandó frekvencia értéknél 0,1- 30 Pa között változtattam a nyírófeszültség értékeket.

Az **összetett rendszerek** (Na-Mt/HA, Na-Mt /Ca²⁺, Na-Mt /HA/ Ca²⁺ ill. Na-Mt /vas-oxid/HA, Na-Mt /vas-oxid/ Ca²⁺ Na-Mt /vas-oxid/HA/ Ca²⁺) mérése során 15 cm³ össztérfogatú, 2,5 % szilárd anyag tartalmú mintákat készítettem, melyekben az ionerősség (10 mM) és a pH (~6,5) állandó volt, hasonlóan az adszorpciós vizsgálatokhoz. Az összetett rendszerek szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata során csak folyásgörbéket vettem fel és számoltattam a Rheowin szoftverrel a Bingham-féle folyáshatár értékeket és a tixotróp hurkok területének nagyságát. Minden mérés előtt a mintákat egy napig hagytam állni.

3.2.7. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat egy Megaview-II digitális kamerával felszerelt Philips CM-10 készülékkel, 100kV gyorsító feszültség értéknél végeztem az SZTE ÁOK, Anatómiai és Patológiai Tanszék Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. A szuszpenzió formájában lévő mintákból híg diszperziót készítettem azok közegével hígítva, amelyeket a Formwar réteggel bevont 2 mm átmérőjű mintatartóra cseppentettem, és infra lámpa alatt szárítottam a mintákat. A mikroszkóp maximális felbontása kb. 0,2 nm.

A nanorészecskék méreteloszlását kb.100 részecske mérete alapján UTHSCSA Image Tool 2.00 szoftver segítségével határoztam meg.

3.2.8. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képeket az SZTE TTK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék Elektronmikroszkóp Laboratóriumában végeztem, Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal, amely az alkalmazott mérési módszertől függően (15 kV gyorsítófeszültség mellett) 1,2 - 1,5 nm felbontásra képes, maximális nagyítása 500000-szeres. A képkészítéshez megfelelő mintaelőkészítésre volt szükség, ehhez a vizsgálandó mintákat liofilizáltam, majd egy alumínium mintatartó hengerre kétoldalú szén ragasztószalag segítségével rögzítettem, ezt követően vékony (~1-2 nm) aranyréteggel lefedtem.

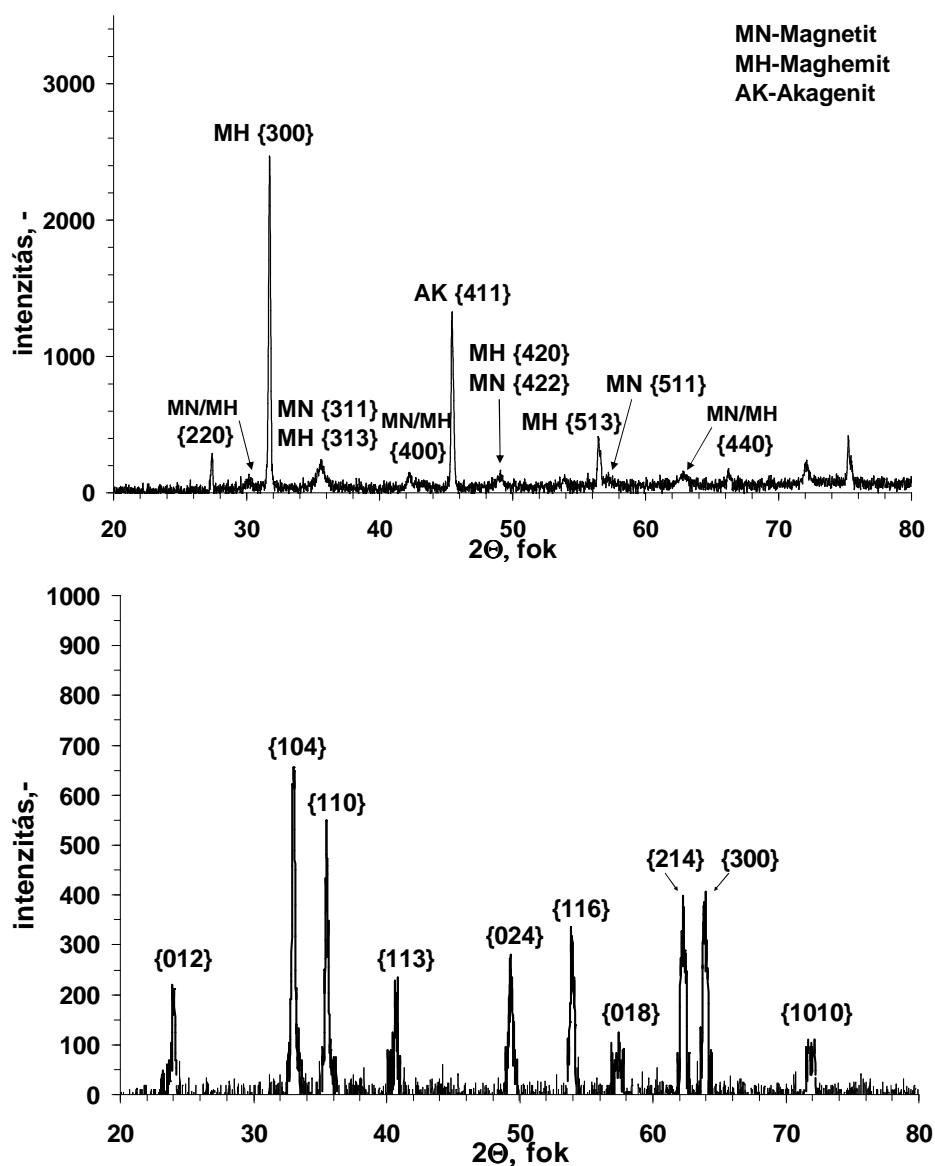
4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. A montmorillonit, magnetit, hematit és a huminsav jellemzése

4.1.1. A szintetizált vas-oxidok vizsgálata

4.1.1.1. Röntgendiffrakciós mérések

A vas-sók lúgos/savas hidrolízisével előállított magnetit és hematit nanorészecskéket röntgendiffrakciós (XRD) módszerrel azonosítottam a jellemző csúcsok alapján. A 8. ábrán látható a minták röntgendiffraktogramja, melyeken a Miller (hkl) indexeket is jelöltem. A magnetit esetében 9 csúcsot, a hematit esetében pedig 10 csúcsot tudtam azonosítani (Cornell & Schwertmann, 1996; Legodi and Waal, 2007; Gaviria et al, 2007).



8. ábra: A szintetizált magnetit (fent) és hematit (lent) minták röntgen diffraktogramja.

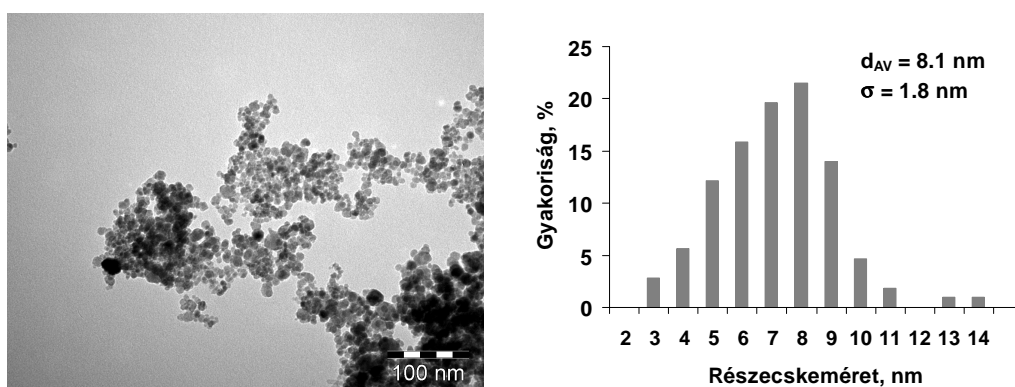
Az előállított hematit minta csúcsainak azonosítása során az irodalomban talált eredmények alapján a jellemző csúcsok jól azonosíthatóak voltak (Gaviria et al, 2007; Legodi & Waal, 2007).

A magnetit minta esetében a 9 azonosított csúcsból 2 kifejezetten a maghemitre ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 1 a magnetitre és 1 az akagenitre jellemző. A minőségi jellemzésből kiderült, hogy a hosszabb idejű tárolás során a magnetit a stabilabb maghemit formává alakult. Az általam elvégzett további vizsgálatok a már részben maghemitté átalakult magnetittel történtek.

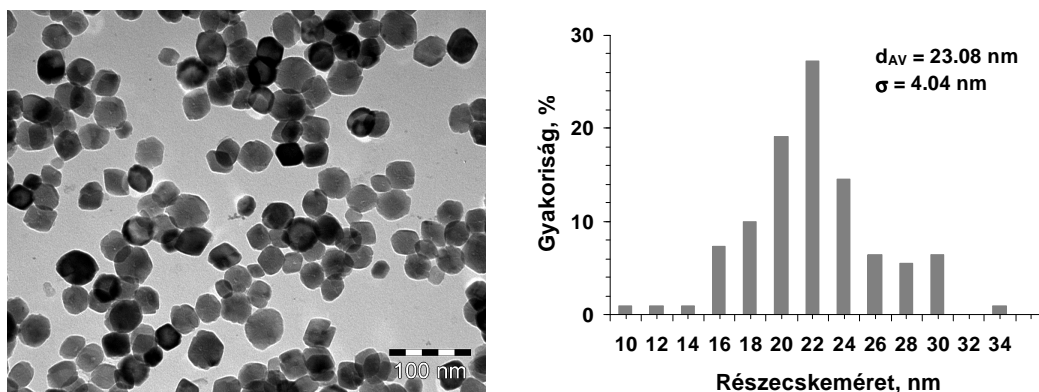
A magnetit-maghemit átalakulás a természetes öregedési folyamatok közé sorolható jelenség. Vizsgálata a tanszékünkön történt (Tombácz et al, 2007) egy hat évvel ezelőtt előállított magnetit szuszpenzióval. A cikkben a hat évvel ezelőtt és frissen előállított magnetit szuszpenziók, valamint a szuszpenziók három évvel és hat évvel később történt mérési eredményinek összehasonlítása szerepel röntgendiffraktogramok, TEM képek, fajlagos felület meghatározások, potenciometriás sav-bázis titrálások, valamint elektroforetikus mérések alapján. A magnetit szuszpenziók maghemitté és/vagy hematittá történő átalakulása az atmoszférikus nyomáson bekövetkező oxidációs folyamatok eredménye, melyet már korábban bizonyítottak (Cornell & Schwertmann, 1996). Magnetit nanorészecskék átalakulási folyamatainak részletesebb tanulmányozása ebben a cikkben történt meg. A magnetitet, valamint a különböző idejű állás után felvett magnetitet és maghemitet különböző mértékben tartalmazó minták röntgendiffraktogramjainak összehasonlításából kiderült, hogy a diffrakciós csúcsok majdnem ugyanott vannak, mely a kristályszerkezetük hasonlóságából ered. A rácsparaméterekben vannak kis különbségek, és ez eredményezi a maghemit csúcsok kismértékű eltolódását a nagyobb 2θ értékek felé. A csúcsok intenzitása az idő elteltével csökkent, amely valószínűleg a magnetit maghemitté alakulását jelzi és ezzel egyidőben megjelent két másik csúcs a $31,8^\circ$, $45,5^\circ$ értékeknél, amelyek a maghemitre ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) és az akagenitre ($\beta\text{-FeOOH}$) jellemzőek. Az akagenit jellemzően a FeCl_3 hidrolízise során, valamint a savas szuszpenziókban alakulhat ki (Liu et al, 2005). A röntgen diffraktogramok alapján, a Scherrer összefüggésből számolt részecskeméretetek a minta öregedésével nagyobbak lettek ($12,84\text{ nm} \rightarrow 20,35\text{ nm}$).

4.1.1.2. Részecskeméret és fajlagosfelület meghatározás

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képeken (9. és 10. ábra) jól megfigyelhető a magnetit részecskékre jellemző közel gömbi szimmetria, valamint az aggregátumok kialakulása (Zheng et al, 2005), a hematit esetében viszont a részecskék viszonylag egyenletes eloszlása és a hatszögletes alakzata a jellemző. A felvételeken jól látszik, hogy a stabilizálószer nélkül előállított minták kissé polidiszperzek. A TEM képeken lévő részecskék méreteloszlás analízise alapján a nanorészecskék átlagos mérete ~8 nm a magnetit és ~23 nm a hematit esetén.



9. ábra: A magnetit minta TEM képe és a részecskék méreteloszlása.



10. ábra: A hematit minta TEM képe és a részecskék méreteloszlása.

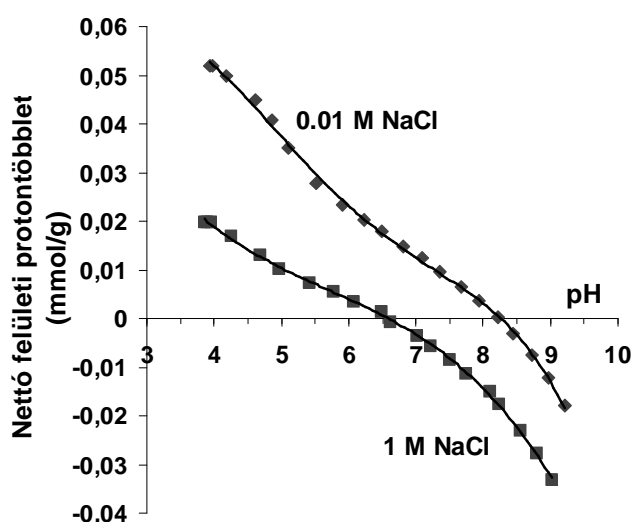
A N_2 adszorpció (BET módszerrel kiértékelt) mérések szerint a szintetizált vas-oxidok fajlagos felülete 27,29 (magnetit) és 23 m^2/g (hematit) volt, amely az irodalomban talált értéktartományba jól illeszkedik (magnetitre: 4-100 m^2/g ill. hematitra: 2-90 m^2/g) (Gibb & Koopal, 1990; Jarlbring et al, 2005; Magnacca et al, 2003; Legodi & Waal 2007).

A TEM felvételekből számított részecskeméret eloszlások ugyanezen minta évekkal ezelőtti számított részecskeméret eloszlása azt bizonyítja, hogy a részecskeméret növekedett, amit alátámasztanak a fajlagos felület meghatározásból származó eredmények is, melyek

alapján negyedére csökkent a fajlagos felület ($95,35 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 27,29 \text{ m}^2/\text{g}$) a többéves állás során, ami szintén a részecskeméret növekedésével magyarázható, ugyanis minél kisebb egy részecske, annál nagyobb fajlagos felület jellemző rá (Tombácz et al, 2007).

4.1.2. Potenciometriás sav-bázis titrálások

A pH-függő egyensúlyokat, a **montmorillonit** szimultán H-ioncseréjét és az Al-OH helyeinek, valamint a vas-oxidok Fe-OH helyeinek protonálódási-deprotonálódási folyamatait, és a huminsav savas funkciós csoportjainak disszociációját potenciometriás sav - bázis titrálással vizsgáltam. A montmorillonit sav-bázis titrálásának eredménye alapján számított nettó felületi protontöbblet-pH függvények a 11. ábrán láthatók:

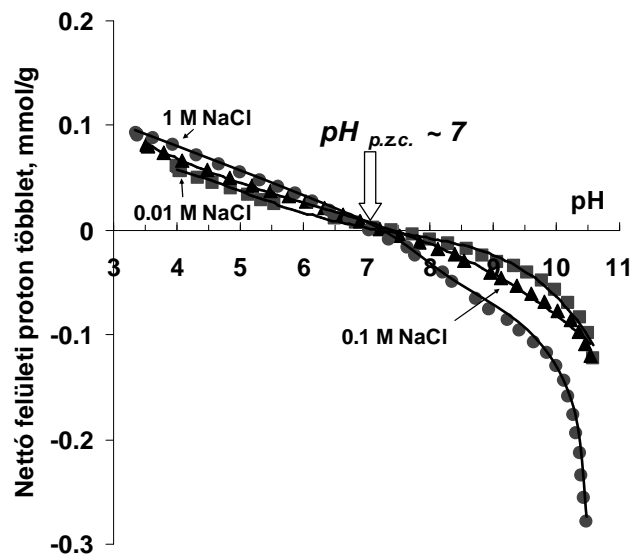


11. ábra: A Na-montmorillonit szuszpenzió potenciometriás sav-bázis titrálási eredményeinek felhasználásával számított nettó felületi protontöbblet-pH függvények 0,01 és 1 M NaCl koncentrációnál.

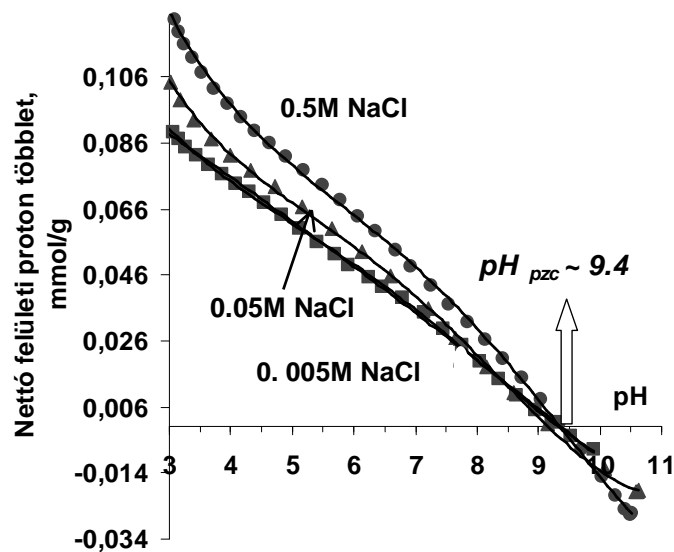
A montmorillonit lamellák éltöltéseinek pH-függő viselkedését valamint a szimultán H^+/Na^+ ioncserét már korábban tanulmányozták (Tombácz & Szekeres 2004) potenciometriás sav-bázis titrálással az oldódás mentes 4-9 pH tartományon belül, különböző ionerősségeknél. A titrálási görbéik, az első csökkenő pH irányában felvett ágak kivételével, reverzibilisnek mutatkoztak. A montmorillonit részecskék felületén annál nagyobb proton mennyiség akkumulálódik, minél kisebb az ionerősség. Az élek nulla töltéspontja pH~6,5 értéknél található. A nettó proton többlet értékek – pH függvény alapján elmondható, hogy pozitív töltések fejlődhetnek az éleken lévő Al-OH csoportok protonálódása révén pH ~6,5 alatt, bár ezek takarva vannak a kis elektrolit koncentrációknál, amikor a lamellák felületén az állandó töltésekből származó negatív elektromos mező túlcsoportul az éleken. A montmorillonit

lamellák egyedülálló töltésheterogenitása eltűnik, ha a szuszpenzió pH-ja az élek PZC értéke (~6,5) felett van, amikor az oldat pH-jának növelése az éleknél is negatív töltést eredményez hasonlóan a lapokhoz, ahol a H^+/Na^+ ioncsere folyamatok játszódnak le. A sav-bázis potenciometriás titrálásaim során az irodalomban található (Tombácz, 2004) oldódás mentes tartományban dolgoztam. A növekvő és csökkenő pH irányában meghatározott nettó felületi protontöbblet pH görbéim nem voltak reverzibilisek, valószínűleg a nem megfelelő mintaelőkészítés miatt, ugyanis a montmorillonit szuszpenzió nem tiszta Na-montmorillonit, hanem H/Na-montmorillonit keverék volt. A 11. ábrán a kísérleti eredményekből számított nettó felületi protontöbblet értékeket ábrázoltam a pH függvényében. Az ábrán jól látszik, hogy az 1 M NaCl koncentrációnál, ahol a H^+/Na^+ ioncsere hozzájárulása már elhanyagolható az élhelyek protonálódási/deprotonálódási reakciói mellett, az élek PZC értéke ~ 6,5-nél van, jó egyezésben az irodalmi adatokkal (Tombácz & Szekeres, 2004). A nettó protontöbblet értékei egy kissé nagyobbak, mint az irodalmi értékek, aminek oka lehet a már említett „H” formából származó többlet.

Meghatároztam a **vas-oxidok** felületén felhalmozódott töltések mennyiségével arányos nettó felületi protontöbbleteket ($\Delta n^\sigma = n^\sigma_{H^+} - n^\sigma_{OH^-}$), melyeknek pH-függő értékei a különböző ionerősségeknél a 12. és 13. ábrákon láthatók. A titrálási eredményekből számított nettó felületi protontöbblet értékek mind a magnetit, mind a hematit esetében az egyensúlyi vizes fázis (felülúszó) fogyasztásával lettek korrigálva, mivel az oldott specieszek is hozzájárulnak a szuszpenzió protonfogyasztásához. A felülúszók titrálásához a szuszpenziót 30 percen át 13000 fordulatszám/perc sebességgel centrifugáltam, majd a szuszpenziók titrálásának megfelelő módon végeztem a titrálást, ezt követően a felületről a folyadékfázisba kerülő részecskék fogyasztásával korrigáltam a szuszpenzióra vonatkozó értékeket mindkét oxid esetében.



12. ábra: A magnetit különböző ionerősségek mellett meghatározott nettó felületi protontöbblet értékei a pH függvényében.



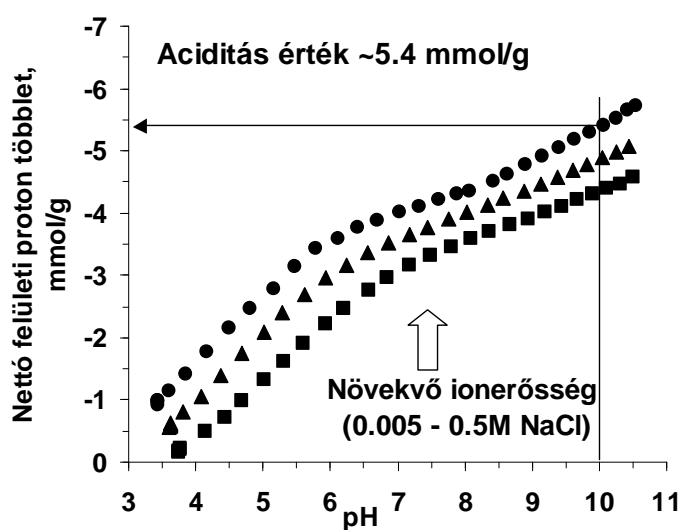
13. ábra: A hematit különböző ionerősségek mellett meghatározott nettó felületi proton többlet értékei a pH függvényében.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a két vas-oxid különböző ionerősségeknél meghatározott nettó felületi protontöbblet pH függvényei egy pontban metszik egymást, ez a pont a nulla felületi töltésnek megfelelő pH érték (pH_{pzc}). Ebben a pontban a felületen a pozitív és a negatív töltésű helyek száma egyenlő és mind a felületi töltéssűrűség, mind a felületi potenciál értéke nulla. Hematit esetében a zérustöltés pontjának (PZC) megfelelő pH ~9,4, míg a több éven át savas szuszpenzióban tárolt, részben maghemitté és akagenitté alakult magnetitnél pH ~7. A fellelhető irodalmakban a hematit PZC értéke a 7,2- 9,5 pH

tartományon belül található (Schudel et al, 1997; Hesleiter et al, 1987; Penners et al, 1986; Gibb&Koopal, 1990), amely tartományba az általam számolt PZC érték is beleillik. Hiemstra és társai (Hiemstra et al, 1989) említést tesznek bizonyos karbonát és szilikát szennyezőanyagokról, melyek csökkenthetik a PZC értékét. A magnetit részecskék irodalomban fellelhető ~ 8 pH_{PZC} értéke az én mérési eredményeimmel nincsenek összhangban. Az általam meghatározott pH_{PZC} ~ 7 érték a korábbiakban tárgyalt magnetit-maghemitté alakulásból adódóan a maghemit PZC értékével (pH_{PZCmaghemit} $\sim 6,6$: Garcell et al, 1998) mutat jó egyezést.

Mindkét vas-oxid esetén a savas tartományban a Fe-OH_2^+ helyek a dominánsak a H^+ - ionok felhalmozódása miatt, míg a PZC-nél nagyobb pH-kon a Fe-O^- helyek kerülnek túlsúlyba. A PZC-nek megfelelő pH-tól távolodva mindkét irányba növekszik a vas-oxidok töltéssűrűsége. Az ionerősség növekedésével a töltéssel rendelkező aktív helyek száma nő az indifferent elektrolit töltésárnyékoló hatása miatt (James & Sparks, 1982; Hiemstra et al, 1989; Hesleitner, 1987). 12. és 13. ábrákon látható, hogy a magnetit és a hematit titrálási adataiból számolt maximális nettó felületi protontöbblet értékek mindkét vas-oxid esetében $\sim 0,1$ mmol/g értékig nőnek pH ~ 3 -nál. Ez részben várható is volt a hasonló ($\sim 27,29$ a magnetit ill. ~ 23 m²/g a hematit esetében) fajlagos felület értékeiket tekintve, így a kialakuló felületi töltéssűrűség 0,35-0,4 C/m² közötti, jó egyezésben a hematitra pH ~ 4 -nél megadott 0,3-0,35 C/m² értékkel (Schudel et al. 1997).

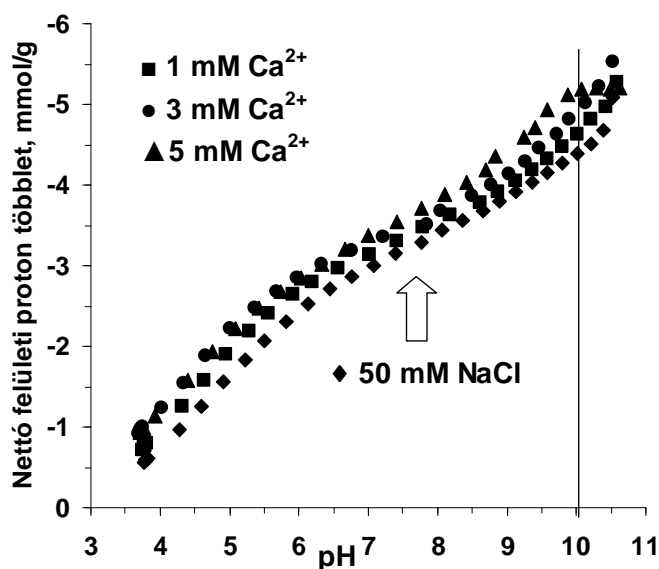
A tőzezből kinyert **huminsav** negatív töltésű a vizsgált pH 3-11 tartományban a savas funkciós csoportok disszociációjának eredményeként (14. ábra).



14. ábra: A tőzezből kinyert huminsav potenciometriás sav-bázis titrálási eredményeiből számított nettó felületi protontöbblet-pH függvények 0,005; 0,05 és 0,5 M NaCl koncentrációnál.

Az anionos polielektrolitok negatív töltése növekszik a pH, illetve az ionerősség növelésével. Huminsav esetén megfigyelhető a poliionokra jellemző azon tulajdonság, hogy állandó pH-nál az ionerősség növelésével a nettó felületi proton többlet értéke növekszik, ugyanis az elektrolitok növekvő töltésárnyékoló hatása miatt a funkciós csoportok disszociációja kifejezettebbé válik. A görbék alapján megállapítható a huminsav teljes aciditása (a nettó felületi protontöbblet abszolút értéke pH~10-nél a legnagyobb NaCl koncentrációnál), amely ~5,4 mmol/g-nak adódott.

A humuszanyagok egyik fontos tulajdonsága a komplexképzési hajlam. A huminsav kalciumionokkal való komplexképződését is vizsgáltam sav-bázis titrálási módszerrel. A kapott eredmények különböző Ca^{2+} ionerősségeknél, valamint egyértékű, indifferens ion (NaCl) jelenlétében láthatók a 15. ábrán.



15. ábra: A NaCl, mint indifferens ion valamint a Ca^{2+} hatása a huminsav savas funkciós csoportjainak disszociációjára.

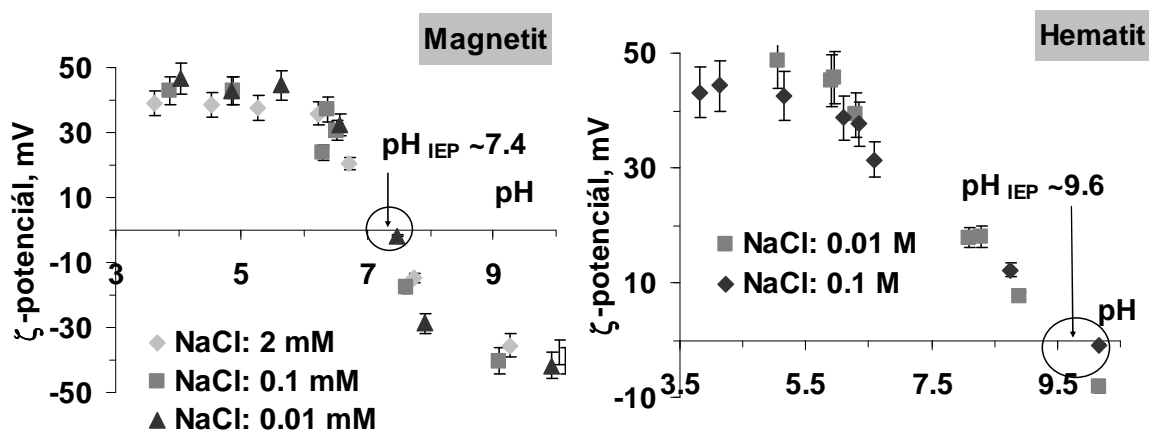
A titrálási eredményekből számított nettó felületi protontöbblet értékeket ábrázolva a pH függvényében, jól látszik az indifferens ion (NaCl) valamint a Ca^{2+} , mint kétértékű, specifikus ionok hatása közötti különbség. Minél több kalciumionot adtam a vizsgálandó rendszerhez, annál magasabban futnak a görbék, tehát elmondható, hogy a kalciumionok jelenlétében a huminsav molekulák savas funkciós csoportjairól H^+ ionok kerülnek az egyensúlyi vizes fázisba.

4.1.3. Az ásványi részecskék és a huminsav pH-függő töltésállapotának jellemzése

Az ásványi részecskék és a huminsav pH-függő töltésállapotának jellemzése elengedhetetlen az összetett, ásványi (montmorillonit és vas-oxid) részecskéket, huminsavat és kalciumionokat is tartalmazó rendszerek részletes tárgyalása előtt.

A Na-montmorillonit szuszpenzió ζ -potenciál mérése során kiderült, hogy a nagy negatív ζ -potenciál érték jellemző (-33 mV volt a mért érték a 0,1 g/ 100 ml koncentrációjú) a 10 mM NaCl tartalmú montmorillonit szuszpenzióra, amely összhangban van a domináns állandó felületi töltéseivel és az irodalmi értékekkel is egyezést mutat (Rossi et al, 2001). A montmorillonit szuszpenzió ζ -potenciál értéke a pH növelésével enyhén csökkenő tendenciát mutat (Missina & Adell, 2000).

A magnetit és a hematit szuszpenziók oldatösszetétellel változó felületi töltéstulajdonságainak vizsgálata során kiderült, hogy a felületi töltések előzőekben bemutatott pH-függésével teljes összhangban van a vas-oxid szolok mért zeta-potenciáljának pH-függése, amely a 16. ábrán látható. A vas-oxid részecskék pH-függő töltésállapota amfoter jellegüknek megfelelőnek bizonyult, az időközben maghemitté alakult magnetit minta izoelektromos pontja (IEP) $\sim 7,4$, míg a hematit részecskék $\text{pH}_{\text{IEP}} \sim 9,6$ volt.



16. ábra: A lúgos hidrolízissel előállított magnetit és savas hidrolízissel előállított hematit részecskék töltésállapotának változása a pH és az ionerősség függvényében.

Az ábrákon megfigyelhető, hogy a savas tartományban a részecske töltésállapotát jellemző zeta-potenciál értéke pozitív, mivel felületének protonálódása révén Fe-OH_2^+ helyek alakulnak ki. A felületi töltések 12.-13. ábrán bemutatott pH-függésével teljes összhangban van a magnetit és hematit szolok mért zeta-potenciáljának pH-függése. A pH növelésével a mért zeta-potenciál értéke folyamatosan csökken, majd előjelet vált és negatívvá válik a felületi helyek deprotonálódása miatt, amikor Fe-O^- helyek jönnek létre. A nulla zeta-potenciálhoz rendelhető pH-értéknél a részecskék izoelektromos állapotban vannak,

tehát a pozitív és negatív töltésű helyek száma megegyezik, így ezt a pontot izoelektromos pontnak nevezzük (IEP). A 16. ábrán látható hematit izoelektromos pontja az irodalomban talált (Schudel et al, 1997) ~9,2 értékkel jó egyezésben van, ellentétben a Gu és társai által írt cikkel, ahol ~7,5-nek találták a hematit PZC értékét, ami megegyezik az IEP-vel indifferent elektrolitok jelenlétében (Lyklema, 1991). A magnetit IEP-je az irodalomban talált maghemit IEP értékével ($pH_{IEP \text{ maghemit}} \sim 6,6$) van összhangban (Garcell et al, 1998).

A huminsav pH függő töltésállapotának jellemzéséből kiderült (Alvarez-Puebla & Garrido, 2005), hogy a ζ -potenciálok a teljes pH-tartományban negatív értékűek és annál kisebbek (negatívabbak), minél nagyobb a pH értéke. A 3,6-4,2 valamint az 5,9-6,2 pH tartományban meredekebb csökkenést tapasztaltak a ζ -potenciál-pH függvényében míg a kettő közötti (4,2-5,9) tartomány meredéksége közel nulla. Az első nagyobb meredekségű tartománnyal egybeesik a karboxilcsoportok fokozatos disszociációja, míg a nulla meredekségű szakasz jelezheti, hogy az elektrokinetika tulajdonságai a koloid részecskéknél nem változik a pH változtatásával. A pH~6.2-től a ζ -potenciál értékek csökkenése a fenolos csoportok fokozatos deprotonálódását jelzi.

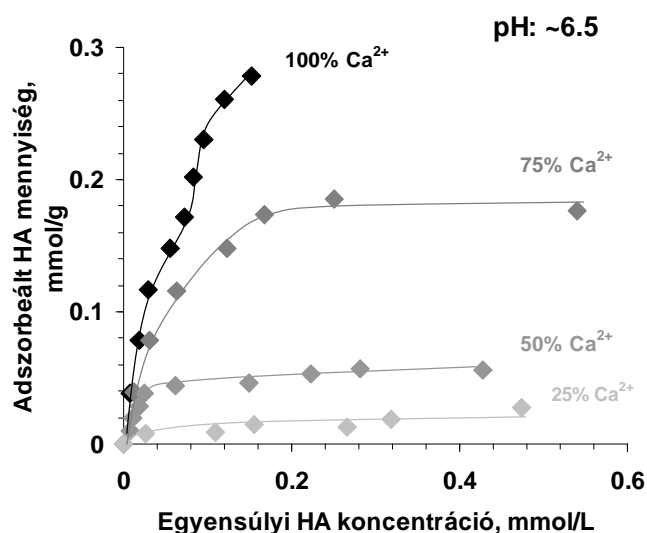
4.2. Határfelületi kölcsönhatások

4.2.1. A huminsav és a Ca^{2+} ionok adszorpciója az ásványi részecskék felületén

Az adszorpciós vizsgálatok során a tiszta Na-Mt-on, a Na-Mt/Mag és Na-Mt/Hem (30:1 tömegarányú) keverékein vizsgáltam az adszorbeált huminsav mennyiségét és a kalciumionok szilárd/folyadék (S/L) fázisok közötti megoszlását állandó ~6,5 pH-n.

Korábban már vizsgálták a HA adszorpcióját indifferens elektrolit (NaCl) jelenlétében montmorilloniton (Ramos-Tejada et al, 2003b; Tombácz et al, 1999), magnetiten (E. Illes & E. Tombácz, 2006) hematiton (Gu et al, 1996a). Ezekről lényegesen eltérnek azonban a természetes rendszerek, mivel pl. a talajokban mindig jelen vannak a szerkezetképző Ca^{2+} ionok is. Ezért a HA adszorpcióját olyan sorozatokban vizsgáltam, amelyekben a kalciumionok koncentrációja növekedett a talajoldatokra jellemző tartományt közelítve. A sorozatok tervezésénél a kationcsere folyamatot is figyelembe vettem, így a kalciumionok mennyiségét a montmorillonit kationcsere kapacitásához (CEC: ~105 meq/100 g) viszonyítva, négy sorozatban a CEC 25, 50, 75, ill. 100 %-ának megfelelő mértékben változtattam.

Az egyensúlyi felülúszók analízise alapján számolt adszorbeált HA mennyiségeket ábrázoltam az egyensúlyi koncentrációjának függvényében. A tiszta montmorillonit esetén mért adszorpciós izotermák a 17. ábrán láthatók.

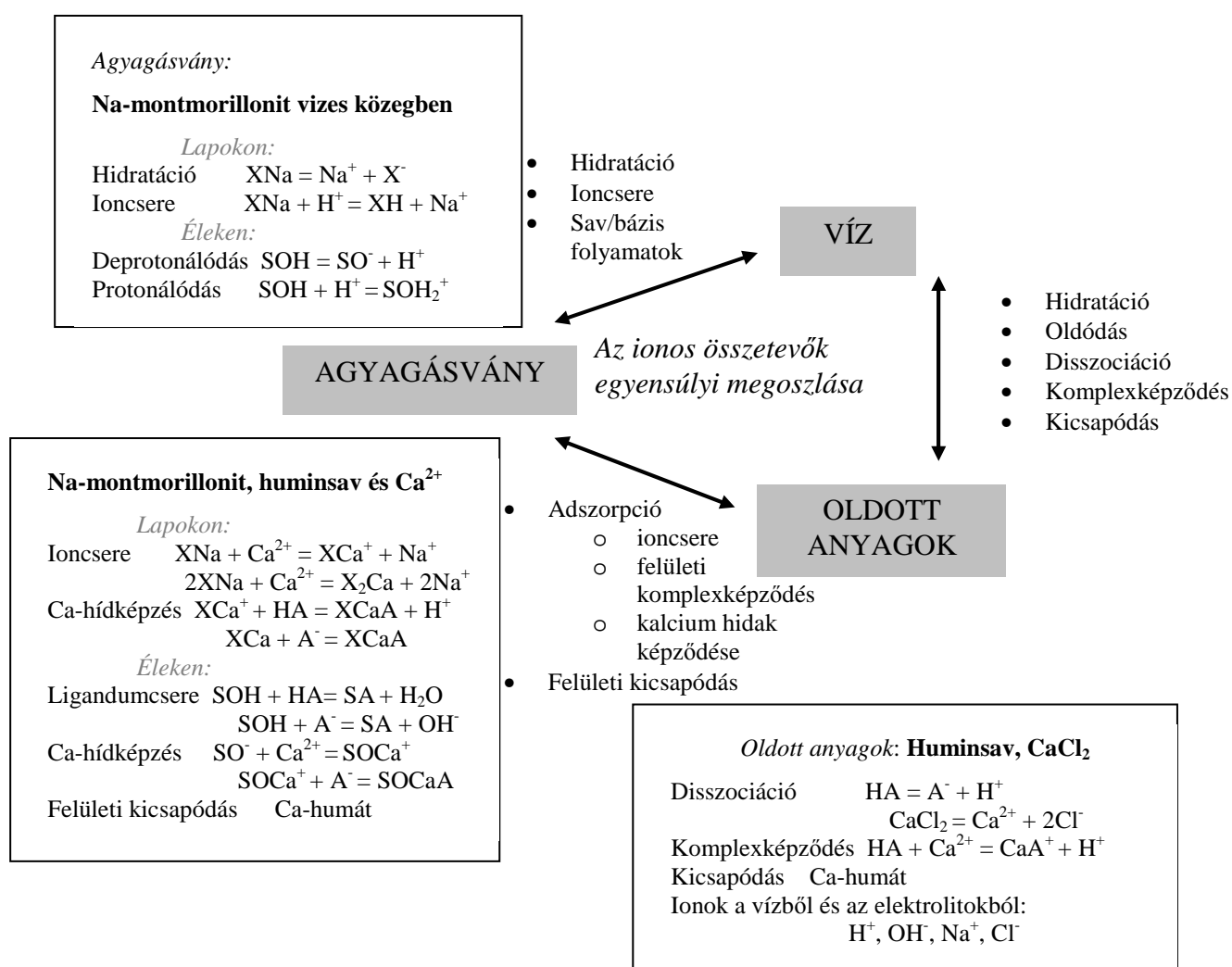


17. ábra: A huminsav adszorpciója montmorilloniton különböző mennyiségű kalciumion jelenlétében pH ~6.5-n, 1,4 mM NaCl koncentrációnál, szobahőmérsékleten. A sorozatokban a kalciumion mennyisége a montmorillonit ioncsere kapacitásához viszonyítva: 100% - 0,525 mmol, 75% - 0,393 mmol, 50% - 0,262 mmol és 25% - 0,131 mmol Ca^{2+} /g montmorillonit.

Állandó kalciumion koncentrációnál a HA koncentrációját növelve a felületen adszorbeált HA mennyisége nő. A különböző adszorpciós sorozatokban a kalciumionok növekvő

koncentrációjával lényegesen növekedett a HA adszorpció, azaz minél több kalciumionot tartalmaztak az egyes sorozatok, annál több huminsav kötődött meg a felületen. A HA kapcsolódásnak több módja is lehetséges: egyrészt a negatív töltésű funkciós csoportjaikon keresztül az ioncsere folyamatok révén a felületre került kalciumionokon keresztül (Ca-hidak) kapcsolódhatnak a montmorillonit lamellák lapjaihoz, másrészt a lamellák élein lévő Al-OH csoportokhoz kapcsolódhatnak (18. ábra).

A határfelületen és a vizes fázisban lejátszódó egyensúlyi folyamatok



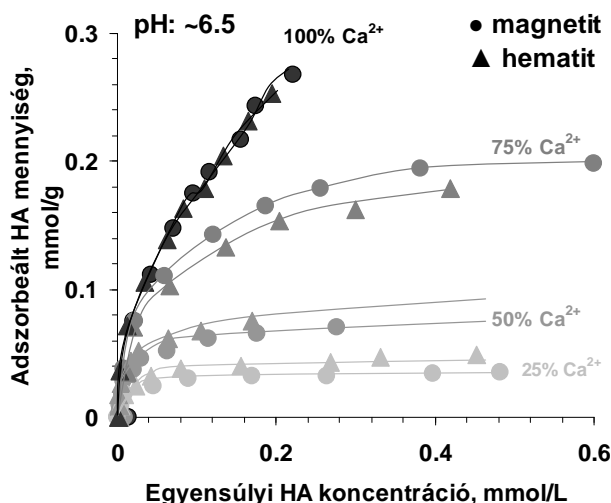
18. ábra: Egyidejűleg lejátszódó folyamatok a montmorillonit/víz határfelületen és a vizes fázisban, mely huminsavat, kalcium- és nátriumsókat tartalmaz.

A huminsav adszorpcióját jelentősen befolyásolja a kalciumionok jelenléte, ez jól látszik az adszorpciós izotermákon is. A kapott izotermák a Ca^{2+} koncentrációjának növelésével az L típusból nagy affinitásúvá (H típus) válnak a Giles- féle hígoldat adszorpciós izoterma osztályozása szerint (Filep, 1988; Patzkó, 1998). A legnagyobb Ca^{2+} koncentrációnál (5,5

mM, ami 100 %-a a jelenlévő Na-Mt ioncsere kapacitásának) az izotermán lépcső jelenik, meg ami arra utal, hogy a már borított felületen további adszorpciós réteg alakulhat ki.

A kalciumionok koncentrációját 1,3-5,5 mM között változtattam a sorozatokban, ami a montmorillonit ioncsere kapacitásához képest 25-100 %-nak felel meg. Specht és társai (2000) cikkükben azt írták, hogy 5 mM kalcium koncentrációnál mérhető hatást nem tapasztaltak a NOM (natural organic matter) agyagásványokon való adszorpciójának vizsgálatakor, mely eredménnyel a mi vizsgálati eredményeink ellentétesek. Ugyanis már kis mennyiségű kalcium só hozzáadására is 0,020-0,025 mmol/g huminsav adszorbeálódik a montmorillonit felületén, mely tartomány jóval felette van a korábban mért (Tombácz et al, 1988) elektrolit mentes ~7,6 ill. ~2,7 pH értékű rendszerekre meghatározott 0,005-0,015 mmol/g HA adszorpciós kapacitás értéknek. Ezek az alacsony értékek viszonylag jó egyezést mutatnak a montmorillonit éleken lévő Al-OH mennyiségével (0,03-0,04 mmol/g az értéke a felületi komplexképződési modell szerint (Tombácz et al. 2004)), és így a HA polianionok feltételezhetően az éleken adszorbeálódnak dominánsan az alkalmazott körülmények között. Habár a kétszeres mennyiségű kalcium hozzáadása kétszeresre (~0,055 mmol/g) növelte az adszorbeálódott HA mennyiségét, a kalciumionok specifikus növelő hatása csak a nagyobb kalciumion hozzáadására észlelhető, amikor is a nagyobb mennyiségű kalcium hatására a HA molekulák hozzá tudnak kötődni a montmorillonit felületéhez, ezenkívül a többi HA molekula a még nem kötődött kalcium ionokkal hidat képezve, második réteggént adszorbeálódik az agyagásvány felületére.

Vas-oxidok jelenlétében (19. ábra) a csak montmorillonitot tartalmazó mintákhoz hasonlóan a Giles-féle izotermaosztályozást (Filep, 1988; Patzkó, 1998) alapul véve, L-típusú izotermákat kaptam a kisebb (25-75%) kalciumion koncentrációknál, míg a montmorillonit ioncsere kapacitásához viszonyítva 100% kalciumion tartalmú összetett (Na-montmorillonitot és vas-oxidokat tartalmazó) rendszerekre jellemző a H-típusú izoterma. Ez utóbbiakon azonban nem jelenik meg a tiszta montmorillonitos rendszert jellemző lépcső (17. ábra). A magnetitet és a hematitot ugyanolyan mennyiségben ($0,3 \text{ g/dm}^3$) tartalmazó szuszpenziók adszorpciós izotermái hasonló lefutásúak és az adszorbeált huminsav mennyiségében alig mutatkozik eltérés, aminek oka lehet a hasonló nagyságú fajlagos felület (a hematit: $23 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel rendelkezik, míg az időközben az öregedési folyamatoknak köszönhetően maghemitté alakult magnetit minta fajlagos felülete $25,29 \text{ m}^2/\text{g}$).



19. ábra: A huminsav adszorpciója montmorillonit/vas-oxid kompozitokon különböző mennyiségű kalciumion jelenlétében pH ~6.5-n, 10 mM NaCl koncentrációnál, szobahőmérsékleten. A sorozatokban a kalciumion mennyisége a montmorillonit ioncsere kapacitásához viszonyítva: 100% - 0,525, 75% - 0.393, 50% - 0.262 és 25% - 0,131 mmol Ca^{2+} /g montmorillonit.

A vas-oxidokat tartalmazó minták esetében az illesztett adszorpciós izotermák maximális értékei lényeges eltérést nem mutatnak a legkisebb kalciumion tartalmú mintáktól eltekintve, ahol is a hematit tartalmú minta esetében a maximális adszorbeált mennyiség ~0,05 mmol/g, míg a magnetit tartalmú minta csak 0,035 mmol/g mennyiségű huminsavat képes adszorbeálni. Az 50, 75, és a 100% kalciumion tartalmú minták közel azonos mennyiségű huminsav megkötésére képesek. A csak montmorillonitot tartalmazó mintákhoz képest a vas-oxid tartalmú minták a kisebb kalcium tartalom (25, 50%) mellett lényegesen több kb. kétszerannyi huminsav megkötésére képesek, míg a montmorillonit ioncsere kapacitásához viszonyítva 75% kalciumion tartalmú minták még mindig több, viszont a legtöbb (100 %) kalciumot tartalmazó minták már egyértelműen kevesebb huminsavat adszorbeáltak. A keverékekben a megnövekedett HA adszorpció oka a HA-k specifikus adszorpciója a vas-oxidok felületén, ami a körülményektől függően 0,2 és 0,6 mmol közötti HA megkötést jelent grammonként (Tombácz, 2003). A HA komplexek képződése a felületi Fe-OH helyeken nem függ a kalciumionok jelenlététől. Feltételezve a maximális, 0,6 mmol HA megkötődését 1 g vas oxidon, a keverékek 1/30-ad résznyi vas oxid tartalmán 0,02 mmol HA képes megkötődni (1. táblázat). A táblázat adataiból látható, hogyha a keverékeken mért HA adszorpciót felosztjuk azok montmorilloniton és vas oxidon létrejövő részeire, a montmorillonitra vonatkozó HA adszorpció átlaga (1. táblázat utolsó oszlopa) igen jól egyezik a tiszta montmorilloniton mért HA adszorpcióval (1. táblázat második oszlopa) a legnagyobb kalciumion tartalmú szuszpenziók kivételével. Így valószínű, hogy a HA additív módon

kötődik meg a keverék adszorbensek montmorillonit és vas oxid fázisain, ha a szuszpenziók Ca^{2+} koncentrációja kisebb, mint ~ 4 mM. A legnagyobb Ca^{2+} koncentrációjú szuszpenziókban viszont kevesebb huminsav képes adszorbeálódni a keverék adszorbenseken, mint a tiszta montmorillonitot tartalmazó mintában (1. táblázat utolsó sora). A keverék adszorbensek HA adszorpciós kapacitásának csökkenése feltehetőleg a vas-oxid nanorészecskék által a montmorillonit lapokon elfoglalt negatív töltésű adszorpciós helyek számának csökkenésével magyarázható, amit alátámaszt az is, hogy a Ca^{2+} ionok adszorpciója átlagosan több, mint 20%-kal csökkent a vas oxidot tartalmazó adszorbenseken (6. Táblázat).

1. táblázat: HA adszorpció montmorilloniton és montmorillonit-vas oxid keverékeken

Adszor-bens	Montmo-rillonit	Montmorillonit: magnetit (30:1)			Montmorillonit: hematit (30:1)			Átlag
Hozzáadott Ca^{2+} (mM)	Mért adsz. HA (mmol/g)	Mért adsz. HA (mmol/g)	mmol HA Magnetiten	mmol HA Montmorilloniton	Mért adsz. HA (mmol/g)	mmol HA Hematiton	mmol HA Montmorilloniton	mmol HA Montmorilloniton
1.37	0.023	0.039	0,02	0.019	0.049	0,02	0.029	0.024
2.75	0.057	0.070	0,02	0.050	0.075	0,02	0.055	0.053
4.125	0.165	0.198	0,02	0.178	0.179	0,02	0.159	0.169
5.5	0.278	0.268	0,02	0.248	0.253	0,02	0.233	0.241

A kalciumionok S/L határfelületi megoszlásának vizsgálata során a szabad Ca^{2+} koncentrációját kalciumion szelektív elektróddal próbáltam meghatározni. Azt tapasztaltam, hogy növekvő mennyiségű HA jelenlétében a bevitt Ca^{2+} koncentráció többszöröse mérhető vissza (1. táblázat), azaz a Ca-ISE hamis jelet ad, a szabad Ca^{2+} koncentráció meghatározása HA jelenlétében nem lehetséges. Valószínűleg a HA funkciós csoportjai elektrosztatikus kölcsönhatásba lépnek az elektród membránjával (Korbutowicz et al, 1999), ami befolyásolja az elektródpotenciált, így zavarja a mérést.

2. táblázat: Különböző koncentrációjú huminsav oldatokban visszamérhető kalciumion koncentrációk ISE-dal illetve EGTA-val.

HA oldat koncentráció, mmol/dm ³	Ca ²⁺ koncentráció, mM		
	Hozzáadott mennyiség	ISE-dal mért érték	EGTA-val mért értékek
0	1	1,02	1,089
0,291	1	1,95	1,080
0,582	1	2,82	1,085
1,164	1	3,43	1,073
1,746	1	4,01	1,083
2,328	1	3,84	1,070

95 %-os
hiba

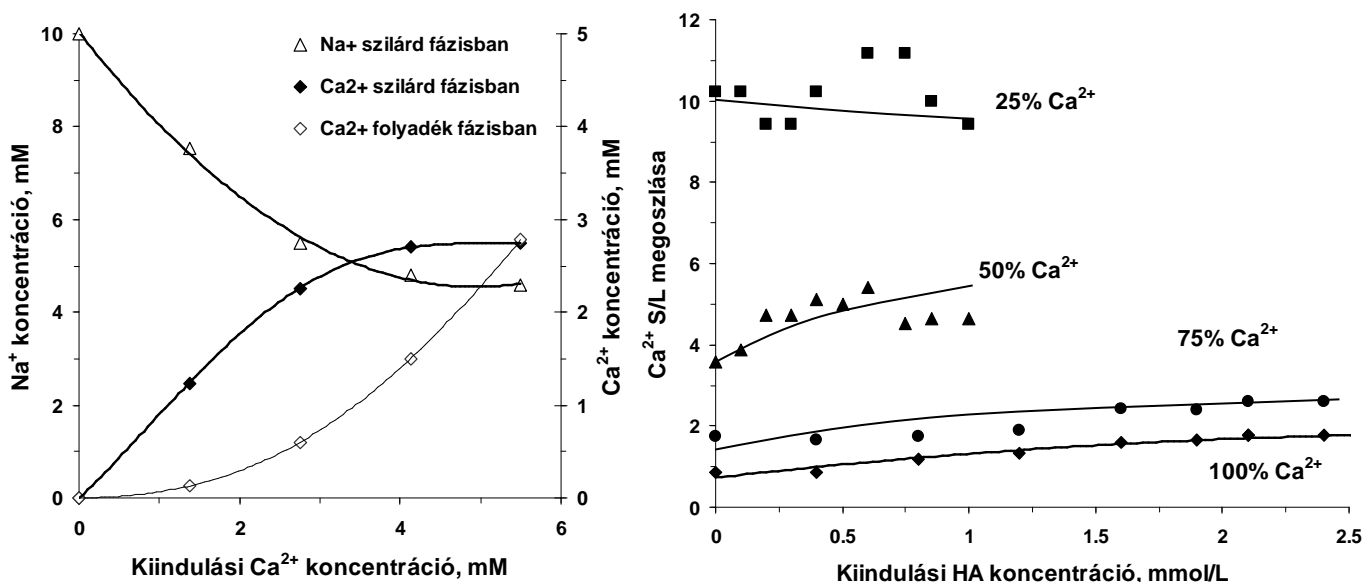
Ami az irodalmakat illeti hasonló kísérleteket végzett Liu és Gonzalez (1999) is valamint Benedetti és társai is (1995), akik viszont nem is említik a huminsav jelenlétében történő kalciumion koncentráció meghatározásának problémáját. Másrészt Tipping (2002) már felvázolta a különböző ionok (Ca, Cu, Cd és Pb) ISE -dal történő meghatározásának nehézségeit, melynek főbb oka a huminsav – ionszelektív membrán kölcsönhatásokban rejlik. A huminsav jelentős része a montmorillonit lamelláin megkötődik nyomnyi mennyiségű huminsavat hagyva a vizes fázisban, mely huminsav molekulák az ionszelektív elektród membránjához kötődve szinte minden esetben (az adszorpciós sorozatok minden tagját megvizsgálva) meghamisítják a szabad kalciumionok koncentrációjára kapott értéket.

Az adszorpciós sorozatok Ca-ISE-dal történő mérésekor a mérési eredmények, melyek a szuszpenzióban szabad formában lévő kalciumionok mennyiségéről adnak információt, szinte minden esetben nagyobbak bizonyultak az EGTA-val történő titrálási eredményektől, melyek a szabad és a huminsavhoz kötött kalciumionok mennyiségét adják meg. E tapasztalatok miatt ezen mérési eredmények bemutatásától eltekintek.

Az oldatfázisban lévő összes (a szabad és a HA-hoz kötött) Ca²⁺ koncentrációját az egyensúlyi vizes fázisból vett minták EGTA-val való titrálásával határoztam meg, az alábbi anyagmérleg alapján:

$$C_{Ca2+kiindulási} - C_{Ca2+szabad} - C_{Ca2+HA \text{ által komplexált}} = C_{Ca2+Na-Mt \text{ ill. Na-Mt/Magnetit/Hematit}}$$

A kalciumionok kiindulási koncentrációjából kivonva az oldatfázisban mért mennyiségeket, a Na-Mt-on és a Na-Mt/Mag valamint a Na-Mt/Hem keverékeken megkötött kalciumionok mennyiségét határoztam meg.



20. ábra: Az adszorpciós sorozatok anyagmérlege alapján számított kalciumionok megoszlása a határfelületi és a vizes fázis között huminsav nélkül (jobb oldali ábra) és huminsav jelenlétében (bal oldali ábra).

Az adszorpciós sorozatok anyagmérlege alapján számított kalciumionok megoszlása a határfelületi és a vizes fázis között látható a 20. ábrán huminsav nélkül (jobb oldali ábra) és huminsav jelenlétében (bal oldali ábra). A jobb oldali ábrán a montmorilloniton lejátszódó Na⁺/Ca²⁺ ioncsere folyamat, míg a bal oldali ábrán a huminsav koncentrációjának növelésével fokozódó Ca²⁺ akkumulálódás látható az agyag felületre. A Ca²⁺ és a huminsav megoszlási adatai a szilárd és folyadék fázis között a 3., 4. és 5. táblázatokban láthatók.

3. táblázat: A kalciumionok és a huminsav megoszlási adatai a szilárd és folyadék fázis között a Na-Montmorillonit szuszpenzióban.

Mennyiségek megnevezése	Kísérleti értékek			
Ca ²⁺ mennyisége a CEC _{montmorillonit} értékhez viszonyítva (%)	25	50	75	100
Hozzáadott Ca ²⁺ (mM)	1,37	2,75	4,125	5,5
Adszorbeált Ca ²⁺ (mmol/g montmorillonit)	0,124	0,226	0,298	0,352
Ca ²⁺ megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{Ca,S} /c _{Ca,L})	9,54	4,61	2,60	1,78
Adszorbeált Ca ²⁺ (%)	90,5	82,2	72,2	64,0
HA hozzáadott (mmol/dm ³)*	1	1	3	3
HA adszorbeált (mmol/g montmorillonit)	0,023	0,057	0,165	0,278
HA megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{HA,S} /c _{HA,L})	0,30	1,30	1,22	12,64
Adszorbeált HA (%)	23,3	56,6	82,5	92,7
Adszorbeált HA (mg/g montmorillonit)	4,31	10,48	30,56	51,48

* A huminsav savas funkciók csoportjainak moláris mennyisége (mmol) a minta aciditás értékéből (5,4 mmol/g) pH~10 értéken potenciometriásan lett meghatározva

A táblázatban foglalt eredmények alapján jól látszik, hogy a kalciumionok és a huminsav adszorpciója növekszik a kalciumion tartalom növekedésével, de különböző mértékben. Ha a kalcium hozzáadást négyszeresre növeljük, az egyre több, közel tízszeres mennyiségű huminsav adszorpciót eredményez, de csak háromszor akkora kalciumion adszorpciót jelent, míg a megoszlásuk a szilárd és a folyadékfázis között figyelemreméltó (3. táblázat). A legkisebb mértékű kalciumion hozzáadására, a kalciumionok ~90 %-a a felületen megkötődik. A huminsav savas csoportjai disszociálódnak (a disszociáció mértéke pH~6-on ~0,65, ami a 14. ábra alapján becsülhető), így a huminsav polianionok és az agyagásvány lamellái közötti taszítás miatt a huminsav adszorpciója korlátozott. Kalciumionok hozzáadására kisebb mennyiségű kalciumion kötődik a szilárd fázisban és csekély mértékű növekedés figyelhető meg a HA koncentrációjának növelésével (20. bal oldali ábra), míg a huminsav akkumulálódása a szilárd fázisban jelentős növekedést mutat. A táblázat utolsó sorában az adszorbeált HA mennyiségét az általánosabb mg/g egységben is megadtam, hasonlóan az irodalmi adatokhoz. A kapott értékek nagyobbak bizonyultak, mint a Specht és társai (2000) által közölt értékek, de hasonló tartományban vannak, mint a Liu és Gonzalez (1999) valamint Feng és társai (2005) által közölt HA adszorbeált mennyiségek. Az utóbbi esetben, majdnem fele a kötött huminsavaknak kalciumhídon keresztül kapcsolódik. A kalcium/nátrium ioncsere a montmorillonit bázislapjain, valamint a huminsav kötődése a lapokon Ca-hidakon keresztül a domináns folyamat, amit Liu és Gonzalez (1999) is javasoltak a kétértékű nehézfémek adszorpciójának vizsgálatakor. A legnagyobb kalcium mennyiség hozzáadására, a felületen egy második réteg huminsav adszorpciója is bekövetkezik (17. ábra), kalciumhidakon keresztül a huminsav nemkötő karboxil csoportjain át az első és második réteg között. A Ca-humát felületi kicsapódása is lehetséges, amit a lehetséges folyamatok között is feltüntettem (18. ábra).

4. táblázat: A kalciumionok és a huminsav megoszlási adatai a szilárd és folyadék fázis között a *Na-Montmorillonit/Magnetit* szuszpenzióban.

Mennyiségek megnevezése	Kísérleti értékek			
Ca ²⁺ mennyisége a CEC _{montmorillonit} értékhez viszonyítva (%)	25	50	75	100
Hozzáadott Ca ²⁺ (mM)	1,37	2,75	4,125	5,5
Adszorbeált Ca²⁺ (mmol/g Na-Mt/Magnetit)	0,109	0,179	0,265	0,306
Ca ²⁺ megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{Ca,S} /c _{Ca,L})	3,89	1,86	1,79	1,25
Adszorbeált Ca²⁺ (%)	79,4	65,1	64,2	55,6
Hozzáadott HA (mmol/dm ³)*	1	1	3	3
Adszorbeált HA (mmol/g montmorillonit)	0,039	0,070	0,198	0,268
HA megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{HA,S} /c _{HA,L})	0,64	2,33	1,941	8,375
Adszorbeált HA (%)	33,4	70,1	66,0	89,3
Adszorbeált HA (mg/g montmorillonit)	7,22	12,96	36,67	49,27

* A huminsav savas funkciós csoportjainak moláris mennyisége (mmol) a minta aciditás értékéből (5,4 mmol/g) pH~10 értéken potenciometriásan lett meghatározva

5. táblázat: A kalciumionok és a huminsav megoszlási adatai a szilárd és folyadék fázis között a *Na-Montmorillonit/Hematit* szuszpenzióban.

Mennyiségek megnevezése	Kísérleti értékek			
Ca ²⁺ mennyisége a CEC _{montmorillonit} értékhez viszonyítva (%)	25	50	75	100
Hozzáadott Ca ²⁺ (mM)	1,37	2,75	4,125	5,5
Adszorbeált Ca²⁺ (mmol/g Na-Mt/Hematit)	0,052	0,123	0,284	0,334
Ca ²⁺ megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{Ca,S} /c _{Ca,L})	0,61	0,81	2,21	1,55
Adszorbeált Ca²⁺ (%)	38,2	44,7	68,9	60,7
Hozzáadott HA (mmol/dm ³)*	1	1	3	3
Adszorbeált HA (mmol/g montmorillonit)	0,049	0,075	0,179	0,253
HA megoszlása a szilárd és folyadék fázis között (c _{HA,S} /c _{HA,L})	0,96	3	1,48	5,38
Adszorbeált HA (%)	49,2	74,9	59,6	84,5
Adszorbeált HA (mg/g montmorillonit)	9,18	13,79	33,15	46,84

* A huminsav savas funkciós csoportjainak moláris mennyisége (mmol) a minta aciditás értékéből (5,4 mmol/g) pH~10 értéken potenciometriásan lett meghatározva

A Ca²⁺ koncentrációjának növelésével az adszorbeált kalciumionok mennyisége és ezzel párhuzamosan az adszorbeált HA mennyisége is folyamatosan nő a szilárd anyagként csak montmorillonitot tartalmazó mintákhoz hasonlóan a Na-Mt/hematit ill. a Na-Mt/magnetit keverékek esetében is. A különböző vas-oxid tartalmú kompozitokon kevesebb kalciumion kötődik meg (4. és 5. táblázat 3. (mmol/g egységben) és 5. (%-ban kifejezve) sora), mint a

csak montmorillonitot tartalmazó minták esetében. A tiszta montmorillonit és a vas oxid tartalmú keverék adszorbensek kalcium megkötő kapacitásának közvetlen összehasonlítására az adatokat a 6. táblázatban foglaltam össze. A legkisebb kalcium tartalomnál ~10%-al kevesebb kalciumion kötődik meg a felületen a magnetitet, ill. 50%-al kevesebb kötődik meg a hematitot tartalmazó minta esetében. Ennek oka lehet feltehetőleg a montmorillonit lamellák lapjain a negatív felületi töltéshelyek (kationcsere helyek) számának csökkenése, amelyeket a pozitív töltésű vas-oxid részecskék foglalnak el. A kalciumionok négyszeresre növelt mennyisége mindkét vas-oxid tartalmú minta esetében ~hatszoros mennyiségű adszorbeált huminsav mennyiséget eredményez, míg a kalciumion tartalom a magnetitet tartalmazó minta esetében háromszor, a hematit tartalmú minták esetében hatszor több kalciumion adszorpciót eredményez. A maximálisan adszorbeált huminsav mennyisége a vas-oxidot tartalmazó minták esetében is ~90%, hasonlóan a csak montmorillonitot tartalmazó mintákhoz. A 20. ábrán látható adszorpciós sorozatok anyagmérlege alapján számított kalciumionok megoszlása a határfelületi és a vizes fázis között, a tendencia a montmorillonitos mintákhoz hasonlóan a kompozitok (NaMt/hematit és a Na-Mt/magnetit) esetében is hasonló, így azok bemutatásától eltekintek, mivel a táblázatokban a megfelelő értékeket feltüntettem.

6. táblázat: Kalciumionok adszorpciója montmorilloniton és montmorillonit-vas oxid keverékeken HA jelenlétében

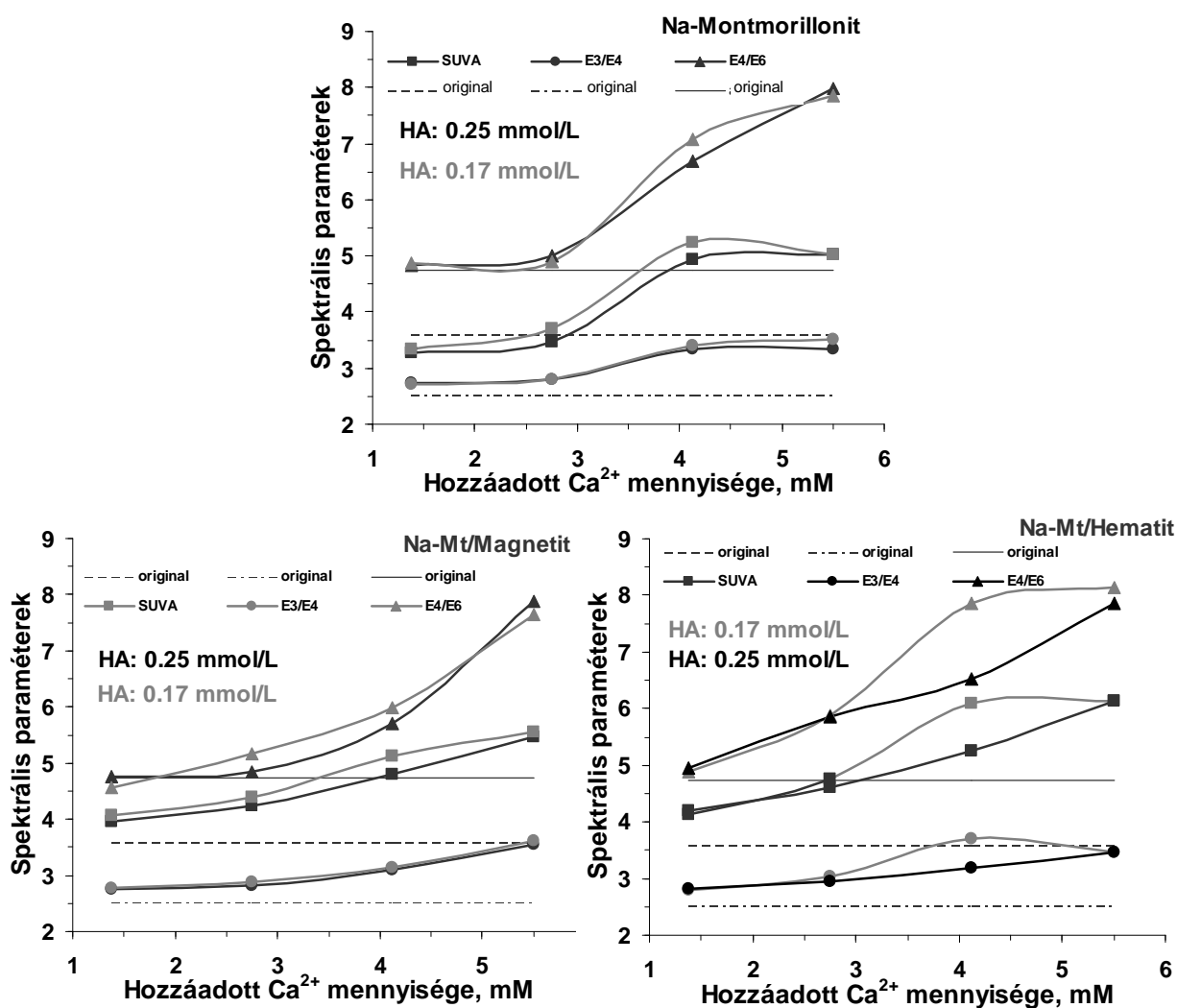
Adszorbens	Montmorillonit	Montmorillonit: magnetit (30:1)	Montmorillonit: hematit (30:1)
Hozzáadott Ca ²⁺ (mM)	Adszorbeált Ca ²⁺ (mmol/g)	Adszorbeált Ca ²⁺ (mmol/g)	Adszorbeált Ca ²⁺ (mmol/g)
1.37	0.124	0.109	0.052
2.75	0.226	0.179	0.123
4.125	0.298	0.265	0.284
5.5	0.352	0.306	0.334

Az összes szilárd anyag tartalom a hematitot ill. magnetitet tartalmazó minták esetében is ugyanannyi, mint a csak montmorillonitot tartalmazó adszorpciós sorozatokban. A kalciumionok ill. a huminsav adszorbeált mennyiségében a különbségek a vas-oxidok tulajdonságaiban keresendők. A montmorillonit lamellák lapjain a negatív felületi töltéshelyek (kationcsere helyek) száma csökken a vas-oxid részecskék kapcsolódása révén, ami viszont lehetőséget teremt a huminsav-molekulák felülethez való kapcsolódására. A pozitív töltésű vas-oxid részecskék által elfoglalt negatív töltésű felületi helyek számának csökkenése pedig csak kevesebb kalciumion kötődését teszi lehetővé. A hematit esetében még

kevesebb kalciumion kötődött a montmorillonit lamellákhoz, mint a magnetit tartalmú minta esetében, aminek oka lehet a hematit nagyobb fajlagos felülete.

4.2.2. A HA adszorptív frakcionálódása

Az adszorpciós sorozatokban a megkötődés során bekövetkezhet a kémiai nem egységes huminsav frakcionálódása (Illés & Tombác, 2003; Hur&Schlautman, 2003; Feng et al, 2005). Ennek bizonyítására a kalciumionokat tartalmazó adszorpciós sorozatokban vizsgáltam a HA oldatokat jellemző spektrális paraméterek változását is. A 21. ábrán mutatok be néhány eredményt, amelyeken a változások tendenciája jól látszik.



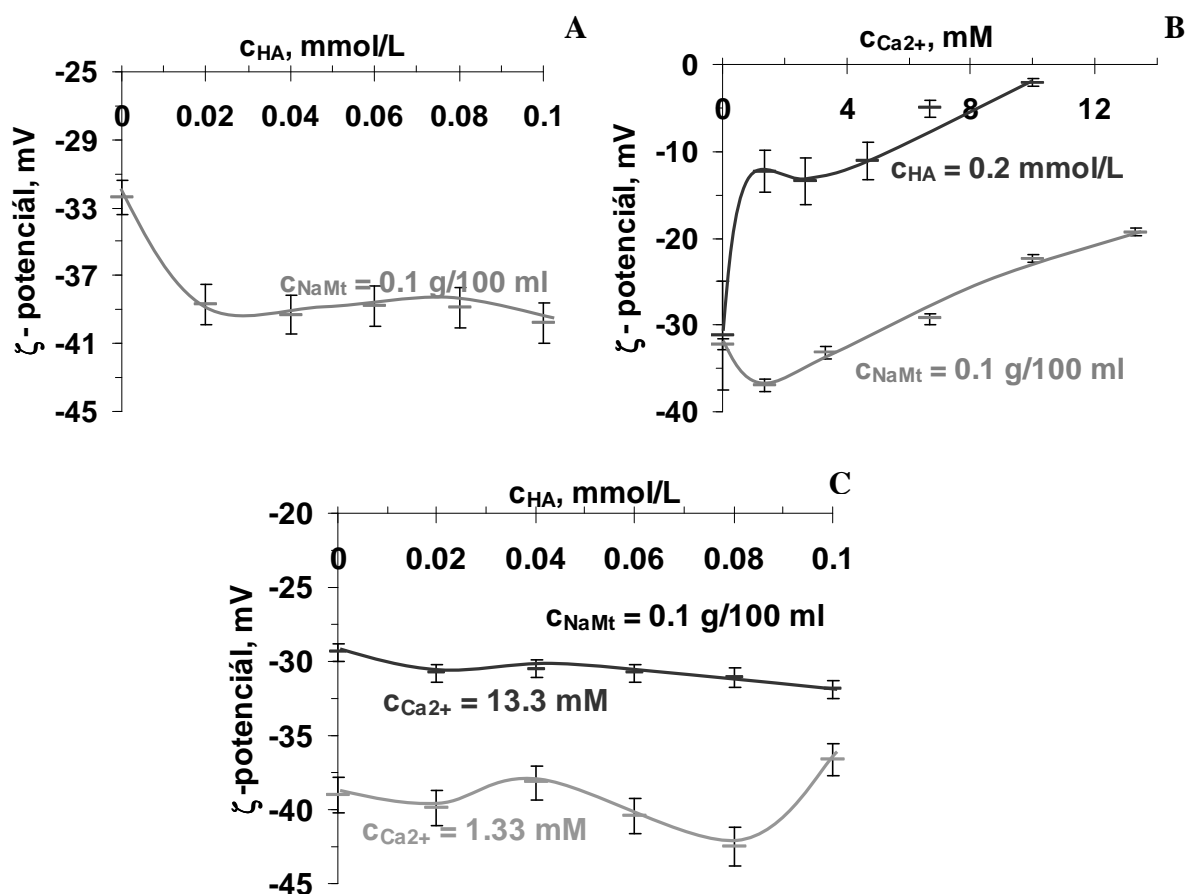
21. ábra: Adszorpció után a vizes fázisban maradó HA spektrális paramétereinek változása a hozzáadott kalciumionok függvényében; a Ca^{2+} mennyisége az adszorpciós sorozatokban szereplő (25%, 50%, 75% és 100% CEC) ioncserekapacitásnak megfelelő érték, a HA koncentráció: 0.25 and 0.15 mmol/dm³. A vonalak az eredeti HA oldatok értékeit jelzik.

A HA oldatok (0.25 mmol/L) UV–Vis spektruma pH~ 6.5 értéken 0.0055 M Ca^{2+} tartalom felett nem mutat jelentős változást. Habár, a Ca^{2+} mennyiségének növelése koagulációt (Wall and Choppin, 2003), a Ca-humát kicsapódását (18. ábra) okozza valamint a részecskék kiülepedése figyelhető meg 24 óra múlva. A változások a spektrális paraméterekben az adszorpciós sorozatokon belül (izotermák a 19. és 20. ábra) nem mutat olyan karakterisztikus változást amit érdemes lenne bemutatni, viszont a különböző mennyiségű kalciumiont (25%, 50%, 75% és 100% CEC) tartalmazó adszorpciós sorozatok spektrális paraméterei a kalciumionok hozzáadására növekvő tendenciát mutatnak állandó HA koncentráció (0.25 and 0.15 mmol/L) mellett mind a Na-Mt, Na-Mt/Hem ill. Na-Mt/Mag esetében is (21. ábra). A SUVA_{254} értékek a HA aromaticitásával állnak összhangban (Korshin et al, 1999), minél nagyobb a kalcium tartalom a mintában (21. ábra) annál nagyobb SUVA_{254} értékeket kaptam, amiről azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kevésbé aromás frakciók kötődnek a montmorillonit részecskékhez. Az E_3/E_4 és E_4/E_6 értékek növekedése az adszorptív frakcionálódásra utalnak. A humifikáció mértékével és a molekulamérettel fordított arányban állnak (Chin et al, 1994; Artinger et al, 2000), minél nagyobb az érték, annál inkább a humifikálódottabb HA molekulák válnak ki a vizes fázisból és akumulálódnak a határfelületi rétegben.

4.2.3. Az összetett rendszerek töltésállapotának jellemzése

Vizes rendszerekben a kialakuló felületi töltések lokális elektrosztatikus teret hoznak létre a részecskék körül, ennek szerkezete lényegesen változik a közeg iontartalmával, függ az ionerősségtől és az ionok minőségétől. Specifikus ionok jelenlétében, azok adszorpciója során nem csak kiegyenlíthetik a felület töltését, hanem túlsúlyba is kerülhetnek (Szántó, 1995; Hunter, 1989) és áttölthetik a felületet. Az általam vizsgált összetett rendszerekben a részecskék töltésállapotának jellemzése elengedhetetlen a részecskék közötti kölcsönhatások értelmezéséhez. Az elektrokinetikai jelenségek alapján, ami szerint a töltést hordozó szilárd/folyadék határfelületet tartalmazó rendszerekben a részecske vagy folyadék elmozdulása következtében a töltéshordozó határfelület a felülettől bizonyos távolságra elhasad, a hasadási síknál mérhető zéta-potenciál alkalmas a változó körülmények között lévő részecskék töltésállapotának megítélésére.

Vizsgáltam a Na-Mt részecskék töltésállapotának változását a HA, ill. a Ca^{2+} koncentrációjának növelésével, valamint a HA és Ca^{2+} együttes hatását (1-1 sorozaton belül állandó Ca^{2+} koncentráció mellett) zéta-potenciál méréssel.



22. ábra: A Na-montmorillonit töltésállapotának változása huminsav (A), a montmorillonit és a huminsav töltésállapotának változása Ca^{2+} (B), valamint a NaMt/ Ca^{2+} rendszer (C) töltésállapot változása huminsav hozzáadására.

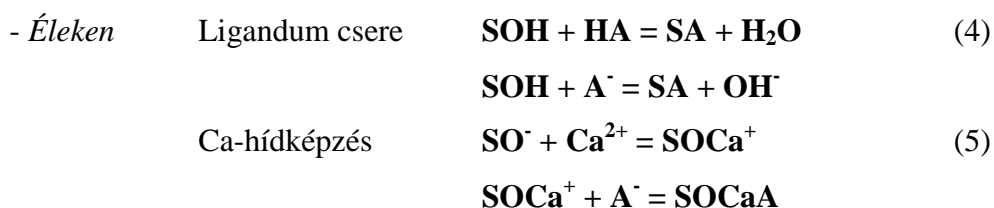
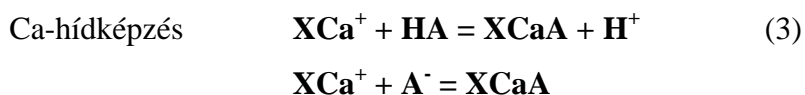
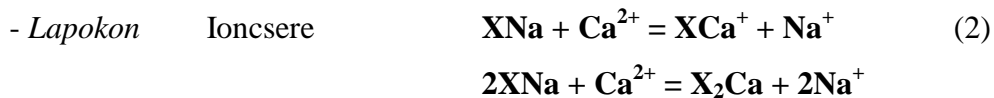
Az irodalommal (Sondi et al, 1996; Durán et al, 2000; Ramos –Tejada et al, 2001, 2001b, 2003) egyezésben a montmorillonit zéta-potenciál értéke negatívnak adódott (-32 ± 1 mV). A híg montmorillonit szuszpenzióhoz növekvő mennyiségben huminsavat adva vizsgáltam a töltések változását (22. A ábra). Az irodalmi, valamint a korábbi tanszéki eredményekkel (Tombácz et al, 1984) egyezésben a montmorillonit lamellák élein megkötődő huminsav molekulák negatív töltései miatt a montmorillonit ζ -potenciál értékei még negatívabbak (-39 ± 1 mV) lettek, de ezek az értékek a huminsav koncentrációjának növelésével alig változtak.

Kalciumionok hozzáadására bekövetkező töltésváltozást vizsgáltam (22. B ábra) huminsav oldatban valamint a montmorillonit szuszpenzióban pH 6-6,5 értéken. Kalciumionok jelenlétében a kationok pozitív töltései miatt a potenciál értékek a kisebb negatív értékek felé tolódtak el, de a részecskék töltés előjele nem változott és a lamellák áttöltése nem következett be. Az összetett (Na-Mt/ Ca^{2+} /HA) rendszer zéta-potenciál értékei jelentős változást nem mutattak (22. C ábra).

A NaMt/HA/Ca²⁺ terner rendszerben lejátszódó folyamatok a következőképpen foglalhatók össze:



A montmorillonit lamellák határfelületén (S/L):



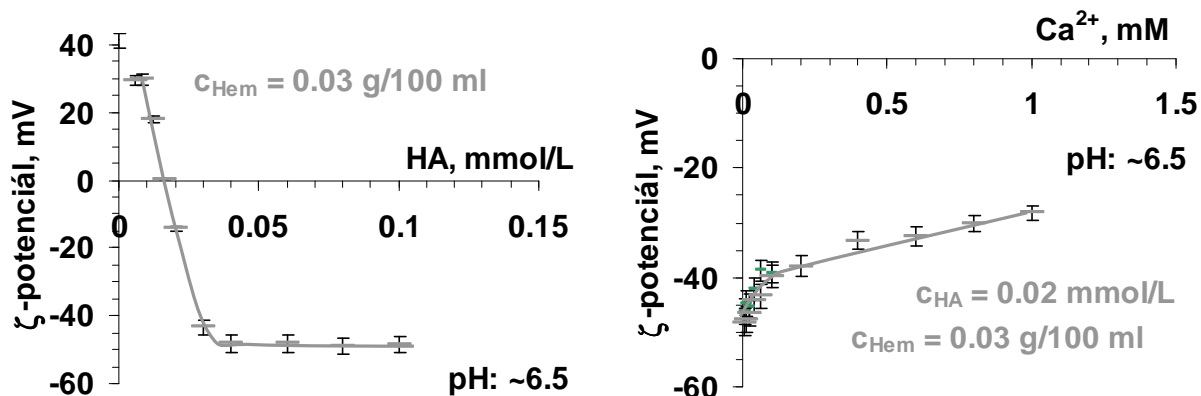
Kalciumionok jelenléte nélkül a zéta-potenciál értékek csökkentek (-32-ről -39 mV-ra), ami egyezik a korábbi mérési eredményeinkkel (-30-ról -37 mV-ra csökkent a zéta-potenciál értéke (Tombácz et al, 1984)). Továbbá az irodalmakban talált eredmények alapján (Ramos-Tejada et al, 2001, 2003) is elmondható, hogy huminsav jelenlétében 4-5 mV csökkenést tapasztalhatunk a zéta-potenciál értékekben. A nagyobb negatív töltés a huminsav molekulák negatív töltésű funkciós csoportjai által bevitt negatív töltésmennyiség növekedésével magyarázható feltételezve, hogy a HA anionok adszorbeálódnak az éleken a ligandum csere reakciók során (4-es egyenlet).

A huminsav esetében (22. B ábra) már az első pontban a kalciumionok mennyisége bőven meghaladja (kb. ötszörös mennyiségben vannak jelen a kalcium ionok) a kalciumionokkal képzett 1:1 komplexnek (1-es egyenlet) megfelelő mennyiséget. A kalciumionok a HA ligandumokhoz koordinálódnak, vagy ion-párt képezve a HA molekulák karboxil-csoportjaihoz kapcsolódnak (Tipping, 2002) ezáltal a negatív töltéseket semlegesítve, mely folyamat a nagyobb kalciumion mennyiség hozzáadásának hatására a szervesanyagok precipitációjához vezet. Alvarez-Puebla és Garrido (2005) hasonló változást tapasztaltak a zéta-potenciál változásában. A Na⁺/Ca²⁺ ioncsere folyamat (2-es egyenlet) során a Ca²⁺ ionok a montmorillonit felületén elhelyezkedő Na⁺ ionokra cserélődnek. Ez a folyamat a Ca²⁺-ra nézve preferált ezenkívül a Na⁺/Ca²⁺ csere a kisebb duzzadó készséget vonja maga után (Szántó, 1998). Már a legkisebb hozzáadott Ca²⁺ mennyisége is kétszer nagyobb volt, mint az ioncsere sztöchiometriájának megfelelő érték, de a zéta-potenciál értékében változást csak a

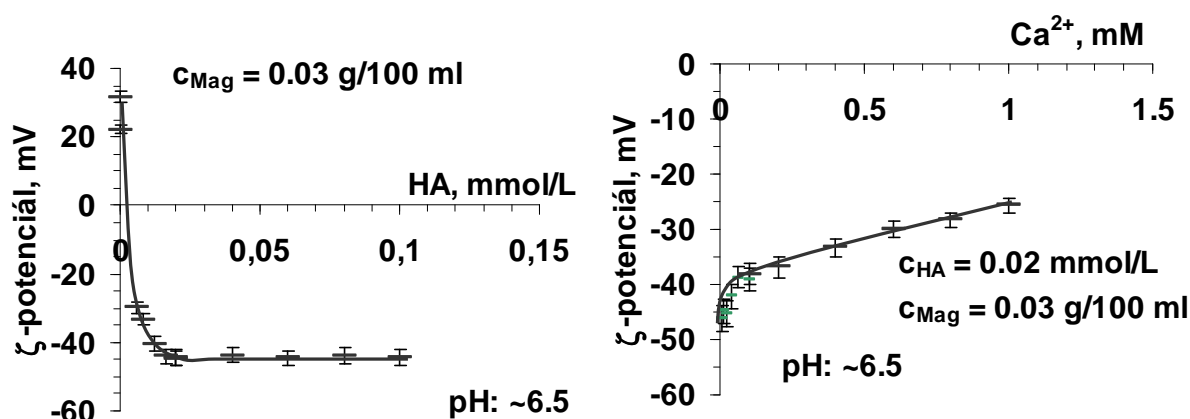
~3 mM Ca^{2+} koncentráció hozott. A zéta-potenciálok abszolút értékeinek csökkenése az elektromos kettősréteg szűkülésének következménye (Hunter, 1989).

A montmorillonit töltésállapotának változása látható a 22. C ábrán huminsav hozzáadására két különböző Ca^{2+} tartalom mellett, ahol az elektromos kettősréteg szűkülése miatt a zéta-potenciálok abszolút értéke jelentősen kisebb a nagyobb kalciumion koncentrációjú sorozatban. A különböző Ca^{2+} tartalom mellett a növekvő HA koncentrációval jelentős változást nem tapasztaltam a mért zéta-potenciál értékekben (22. C ábra). Habár a montmorillonit lamellákon és éleken végbemenő Ca-hídképzési folyamatnak igen jelentős szerepe van (3 és 5-ös számú egyenletek) mégsem tapasztaltunk szisztematikus változást egyik sorozaton belül sem az elektromos kettősréteg szerkezetében (22. C ábra) a kisebb ill. nagyobb kalcium koncentrációknál lévő jelentős különbségen kívül, amely az irodalomban fellelhető adatokkal jó egyezésben van. Sondi és munkatársai (1996) mesterségesen előállított különböző sótartalmú vízben diszpergáltak (többek között) montmorillonitot, majd vizsgálták a növekvő huminsav hozzáadásra az alacsonyabb, illetve magasabb sókoncentráció mellett bekövetkező változásokat és azt tapasztalták ők is, hogy a HA koncentrációját növelve mérhető változás nem mutatkozik, csak az elektromos kettősréteg vastagságának csökkenése nyilvánvaló a sókoncentráció növekedésével.

Lényeges, hogy hogyan változik a pH-függő felületi töltésű vas-oxidok (17. ábra) töltésállapota állandó pH-n különböző komponensek hozzáadásának hatására. Ezért vizsgáltam a vas-oxidok töltésállapotának változását HA, valamint HA és Ca^{2+} együttes hozzáadása mellett is. A ζ -potenciál értékek változása a 23. és 24. ábrákon látható.



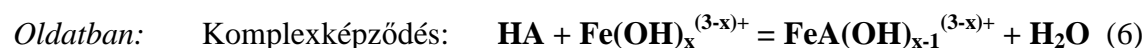
23. ábra: A hematit részecskék töltésállapotának változása HA és Ca^{2+} hozzáadására.



24. ábra: A magnetit részecskék töltésállapotának változása HA és Ca²⁺ hozzáadására.

A magnetit és a hematit zéta-potenciálja a talajviszonyoknak megfelelő pH~6,5 értéken és az alkalmazott 10 mM NaCl koncentrációnál pozitív érték, mely már kis mennyiségű HA hozzáadására negatívvá válik. Ennek oka lehet, hogy a HA mennyiségének növekedésével részlegesen, majd teljesen beborítódnak a vas-oxid részecskék, ennek megfelelően a vas-oxidok pozitív töltéseit semlegesítik a huminsav negatív töltései, majd áttöltik annak felületét. A magnetit esetében (24. ábra) majdnem tízed annyi huminsav elegendő a felület áttöltéséhez (a magnetit kisebb felülete miatt), mint a hematitnál (23. ábra). Nagyobb mennyiségű (> 0,03 mM) HA hozzáadására mindkét vas-oxid esetében elérjük a ~-45mV ζ-potenciál értéket, ami további HA hozzáadás hatására már nem változik. Kalciumionok jelenlétében pedig, hasonlóan a Na-Mt-hoz, csökkenő negatív ζ-potenciál értékeket mértem a vizsgált rendszerekben. Mindkét vas-oxidnál az 1 mM CaCl₂ hozzáadására sem történik áttöltés és hasonlóan ~ -30 mV értéket érünk el, ami a további pozitív töltések hatására is csak csekély mértékben változik.

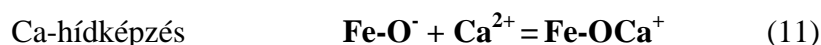
A NaMt-Magnetit ill. Hematit/HA/Ca²⁺ rendszerekben lejátszódó folyamatok (az (1), (2), (3), (4), (5), egyenlet sorozatok kiegészítéseként) a következőkben foglalhatók össze:



A vas oxidok határfelületén (S/L):



Felületi komplexképződés:



A vizes rendszerekben a vas-oxid részecskék hidratált állapotban léteznek, a Fe-OH csoportok felülete teljesen borítottnak tekinthető. Töltések fejlődhetnek a részecskék felületén az amfoter felületi hidroxil csoportok disszociációja révén (Erdemoglu & Sarikaya, 2006). A 12-13. ábrákon bemutatott nettó felületi proton többlet görbékből látszik, hogy a magnetit $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 7$ ill. a hematit pH_{pzc} értéke $\sim 9,4$. Mindkét vas-oxid esetén a savas tartományban a Fe-OH_2^+ helyek a dominánsak a H^+ -ionok felhalmozódása (8. egyenlet) miatt a PZC-nél kisebb pH tartományokban, míg a PZC-nél nagyobb pH-kon a Fe-O^- helyek kerülnek túlsúlyba (7). A kísérletek során alkalmazott pH $\sim 6,5$ értéken a vas-oxidok felületén a Fe-OH_2^+ csoportok jelenléte a domináns. HA jelenlétében (9 és 10. egyenlet, 23-24. ábrák) a vas-oxidok komplexet képezve a HA molekulák disszociált funkciós csoportjainak egy részével, egységesen negatív töltésű felületre tesznek szert. Ez a negatív töltés Ca^{2+} jelenlétében kis mértékben csökken, tompul, de áttöltés nem következik be (23. és 24. ábra).

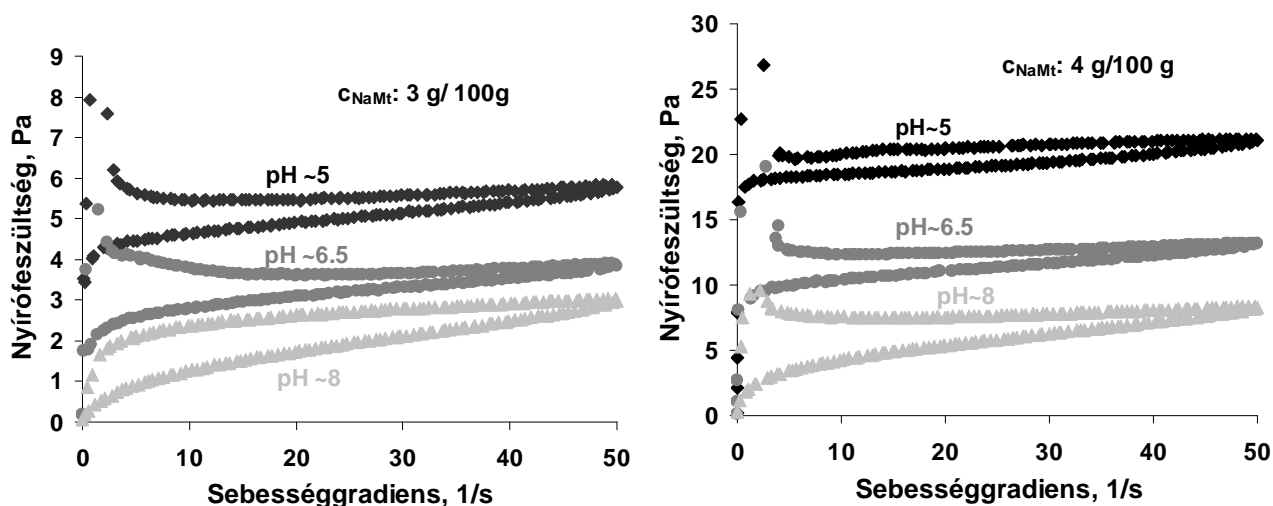
4.2. Kolloid kölcsönhatások

A talajok szerkezetképzésében a humuszanyagoknak, az agyagásványoknak, a vas-oxidoknak, valamint a jelenlévő szerkezetképző/romboló ionoknak is fontos szerepük van, ami már a bevezetőben kiderült. A humuszanyagok diszpergáló és aggregáló hatásáról megoszlanak a vélemények az irodalomban, de az biztos, hogy ezen ellentétes hatások mindegyike egyaránt jellemző a humuszanyagokra. Így ezen tulajdonságok tanulmányozása valamint a kalciumionok szerepének vizsgálata az agyagásvány illetve az agyagásvány/vas-oxid szuszpenziókban létrejövő részecsketérháló kialakításában, a töményebb szuszpenziókban (melyek a megfelelő agyagásvány, vas-oxid, huminsav és kalciumion tartalommal rendelkezve modellezhetik a talajösszetételt), igen fontosnak tűnik.

4.3.1. A montmorillonit szuszpenzió pH-függő szerkezeti vizsgálata

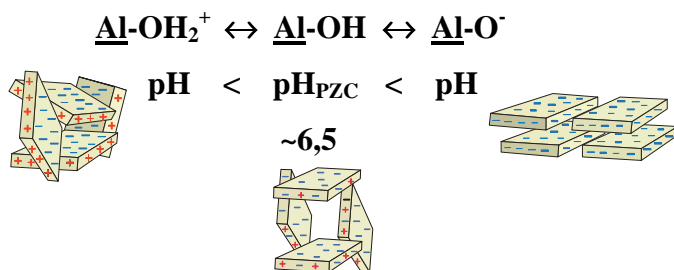
Az összetett rendszerek reológia módszerével történő vizsgálatát a különböző koncentrációjú montmorillonit szuszpenziók pH-függő szerkezetképzésének vizsgálata előzte meg. A mérések során azt tanulmányoztam, hogy milyen körülmények között alakul ki a montmorillonit szuszpenziókban a részecske-térháló, a lamellák különféle térhálós szerkezete.

A méréseket viszonylag tömény (3 és 4 g/100 g) szuszpenziókban hajtottam végre. Ezek a szuszpenzió koncentrációk tűntek a korábbi tanulmányok (Tombácz & Szekeres, 2004) alapján megfelelőnek a pH-függő tulajdonságok vizsgálatához. A pH értékek kiválasztásánál figyelembe vettem, hogy a montmorillonit szuszpenziókban az amfoter élhelyek $pH_{p.z.c.}$ értéke kb. ~6,5 értéknél van, ez alatt az élekre a pozitív töltések, felette a negatív töltések a jellemzők az $Al-OH$ csoportok protonálódása, valamint deprotonálódása miatt. A 25. ábrán a montmorillonit szuszpenziók folyásgörbéit mutatom be. A szuszpenziók mérés előtt 24 órát álltak.



25. ábra: 3 és 4g/100g koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenzió 0,01 M NaCl koncentrációnál és különböző pH értékeken mért folyásgörbéi.

Az ábrán jól látszik, hogy a folyás jellegében (pszeudoplasztikus tixotróp rendszerek) nem, viszont a folyást jellemző mennyiségekben jelentős változás következett be a pH változtatásának hatására. A felső és alsó, a növekvő majd csökkenő sebességgradiens irányában felvett görbeágak hiszterézis hurkot alkotnak, ami a tixotróp rendszerekre jellemző. Ha a szuszpenzió pH-ja az élek pH_{PZC} (~6,5) értéke alatt van, a montmorillonit lamellái él-lap heterokoagulált struktúrát képeznek az élek és a lapok ellentétes töltéseinek elektrosztatikus vonzása következtében (Tombácz & Szekeres, 2004). A lamellák élei lúgos körülmények között viszont negatív töltésűek lesznek, így az éleken és lapokon lévő azonos töltések taszítása miatt a szuszpenzióban nem tud kialakulni az erős gél struktúra, a minta elfolyósodik. A lamellák közti kölcsönhatások alakulását az élek pH-függő töltéseinek változásával szematikusan az alábbi ábrán mutatom be:

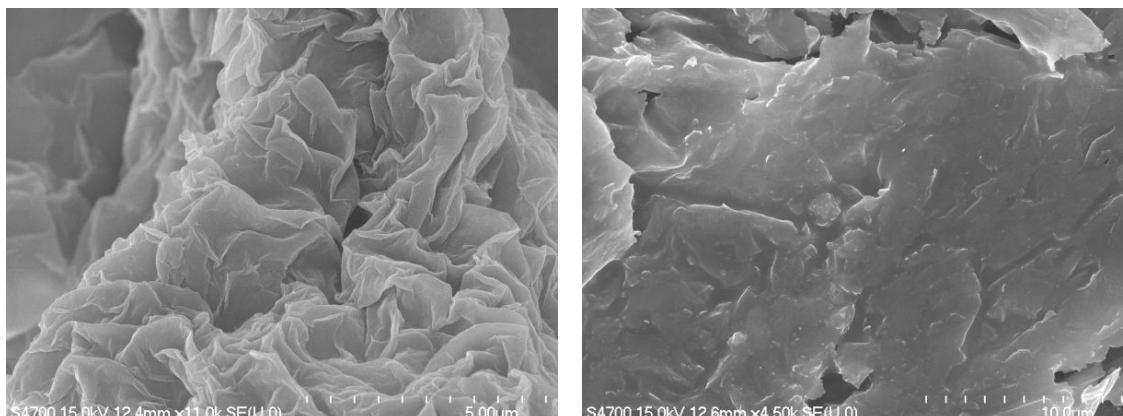


A folyásgörbék leszálló ágának lineáris szakaszára egyenest illesztve a tengely metszetből a Bingham-féle folyáshatárokat (τ_B), az egyenesek meredekségéből pedig a plastikus viszkozitásokat (η_{pl}) határoztam meg (Barnes et al, 1989). A kapott értékek az 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat: 3 és 4g/100g koncentrációjú Na-montmorillonit minták folyásgörbéinek Bingham modell ($\tau = \tau_B + \eta_{pl} d\gamma/dt$, ahol τ a nyíró feszültség, τ_B a Bingham-féle folyáshatár, η_{pl} a plasztikus viszkozitás és $d\gamma/dt$ a sebességgradiens) szerinti kiértékelése.

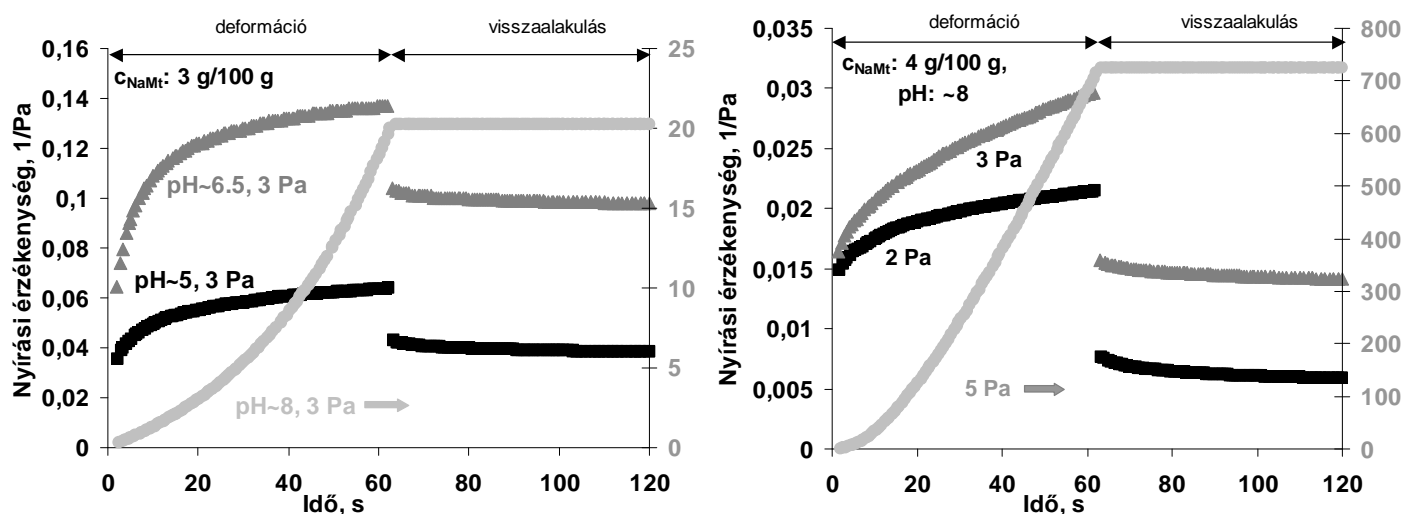
Montmorillonit szuszpenziók			
pH	τ_B , Pa	η_{pl} , Pas	R
3 g/100 g			
5	4,37	0,026	0,9983
6,5	2,57	0,024	0,9955
8	0,90	0,040	0,9975
4 g/100 g			
5	17,67	0,061	0,9881
6,5	9,71	0,064	0,9983
8	3,51	0,091	0,9991

A pH értékét a montmorillonit szuszpenzióra jellemző pH_{PZC} érték alá csökkentve a folyási tulajdonságokban változás tapasztalható. A savas szuszpenziókban (25. ábra, legmagasabban futó görbék mindkét koncentráció esetében) él-lap heterokoagulált szerkezet, egyúttal egy erős vonzó kölcsönhatással bíró gél struktúra (attractive gel – Abend & Lagaly, 2000) alakul ki az élek pozitív és a lapok felületén lévő negatív töltések elektrosztatikus vonzásának következtében. A számított folyáshatár értékek a kialakult térháló erősségével arányosan változnak, azaz minél nagyobb a Bingham-féle folyáshatárérték, annál erősebb a kialakult szerkezet a montmorillonit szuszpenziókban. A 4g/100g koncentrációjú minta folyáshatár értékei lényegesen nagyobbak a korábban tapasztalt ugyanilyen koncentrációjú minták értékeitől (Tombácz et al, 2004) és kevésbé tixotróp jellegűek a folyásgörbék. A részecsketérháló erőssége függ a lamellák közötti kötésponatok számától valamint a részecskék közötti kötések erősségétől is (Firth & Hunter, 1976). A $pH_{PZC} \sim 6,5$ -nél kisebb pH értékeken a lamellák élein egyre több pozitív töltés van, ezáltal a lamellák élei és lapjai között nagyobb lesz a vonzóhatás és erősebb szerkezet alakul ki. Lúgos pH tartományban viszont a lamellák egymással párhuzamos, nyírás közben a folyás irányába orientálódott elrendeződést mutatnak az éleken és lapokon lévő azonos töltések taszítása miatt. A lamellák feltételezett pH-függő orientációját bizonyítják a 26. ábrán bemutatott SEM felvételek is.



26. ábra: A savas (pH~5,5, bal oldali) és lúgos (pH~9, jobb oldali) montmorillonit szuszpenziókból liofilizált minták SEM képei, a lamellák él-lap (bal) és lap-lap (jobb) elrendeződése.

A montmorillonit szuszpenziókban kialakuló gél szerkezet viszkoelasztikus tulajdonságait is tanulmányoztam sztatikus és dinamikus mérési módban, különböző körülmények között kúszás tesztekkel, valamint oszcillációs mérésekkel. A különböző koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenziókra vonatkozó kúszástesztek eredményeit mutatom be a 27. ábrán.

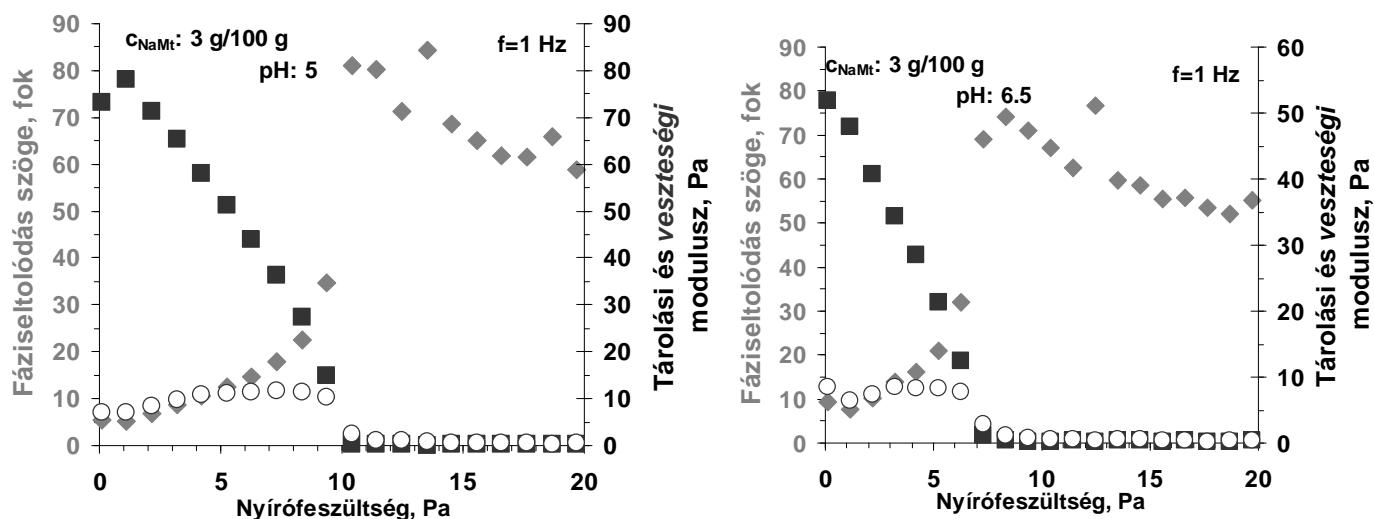


27. ábra: Kis ionerősségű (1,42 mM NaCl) Na-montmorillonit szuszpenziók kúszás tesztjei: különböző pH-jú, 3 g/100g koncentrációjú 3 Pa nyírófeszültség (bal oldali ábra), illetve állandó 4g/100g koncentrációjú, különböző nyírófeszültség (jobb oldali ábra) mellett mért rendszerek.

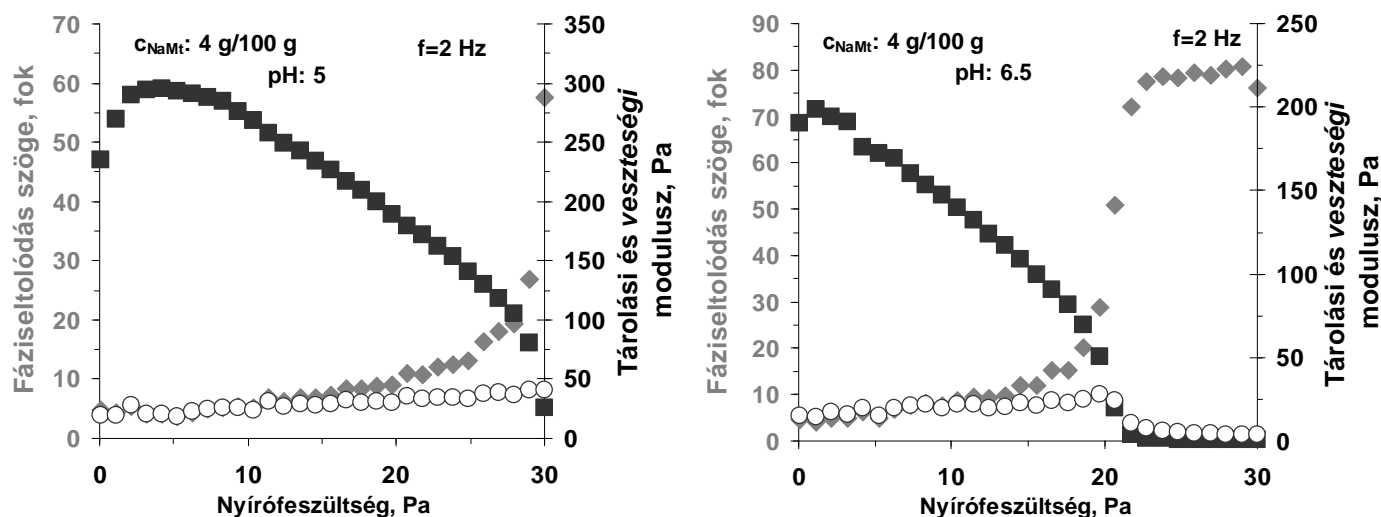
A lúgos szuszpenziók tulajdonságai (27. ábra bal oldala) lényegesen különböznek a savas szuszpenziók folyási tulajdonságaitól. Az egységesen negatív töltésű lamellákat tartalmazó lúgos (pH~8) szuszpenzió az alkalmazott (a 7. táblázatban lévő 0,9 Pa folyáshatárt lényegesen meghaladó) 3 Pa nyírófeszültség hatására azonnal megfolyik (a deformáció az idővel arányos,

a viszkózus rendszerekre jellemző, elvileg lineáris szakasz), majd a deformáció megszűnte után, a visszalakulásra hagyott idő alatt nem tud visszaalakulni az eredeti állapot (a deformáció irreverzibilis). Savas körülmények között, $\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 6,5$ -en és ettől kisebb pH-kon nehezen folyó, gélszerű szuszpenzió képződik, mely nemcsak viszkózus, hanem rugalmas tulajdonsággal is rendelkezik, ami jól megmutatkozik az 7. táblázatban lévő 2,57, ill. 4,37 Pa folyáshatárhoz közeli 3 Pa nyírófeszültségnél mért kúszásteszteken. Az alkalmazott nyírófeszültség hatására végbemenő deformáció jelentős része pillanatszerű és reverzibilis, ami a rugalmas, a maradó deformáció pedig a viszkózus tulajdonságból ered. Ezek a kúszás tesztek bizonyítják, hogy az élek pH_{PZC} -jénél, ill. ez alatti pH-kon az elektrosztatikus vonzás következtében összekapcsolódó negatív és pozitív töltésű lamella részek halmazából egy vonzó erővel összetartott gél struktúra alakul ki (attractive gel (Abend&Lagaly, 2000)), amely számottevő elasztikus tulajdonsággal rendelkezik a szuszpenziókra jellemző viszkózus jelleg mellett. A viszkoelasztikus tulajdonságok a deformáló erőtől függnének (27. ábra jobb oldala). Az elasztikus tulajdonság a kisebb deformáló erőknél (2 és 3 Pa) jellemző, amely a folyásgörbéből számított folyáshatárértékkel összhangban áll ($\sim 3,5$ Pa), ettől nagyobb (pl. 5 Pa) nyíróerő hatására a szuszpenzió viszkózus tulajdonsága a domináns.

Az oszcillációs mérések során a ~ 5 és 6,5 pH értékeken a 3 és 4 g/100 g koncentrációjú montmorillonit szuszpenziókban kialakuló gélek viszkoelasztikus tulajdonságait tanulmányoztam 0,1-10 Hz tartományban, majd meghatároztam a lineáris viszkoelasztikus tartományt, mely rendre 1 és 2 Hz volt a 3 ill. 4 g/100 g koncentrációjú mintákra. A további méréseket ezen frekvencia értékek mellett végeztem el. Néhány mérési eredmény a 28. és 29. ábrákon látható.



28. ábra: 3 g/100g koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenziók (1,42 mM NaCl) tárolási (■) és veszteségi (○) moduluszainak, valamint a fáziseltolódási szög (♦) értékeinek amplitudó függése pH~5 (bal oldal) és ~6.5 (jobb oldal) állandó (1 Hz) frekvenciánál.



29. ábra: 4 g/100g koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenziók (1,42 mM NaCl) tárolási (■) és veszteségi (○) moduluszainak, valamint a fáziseltolódási szög (♦) értékeinek amplitudó függése pH~5 (bal oldal) és ~6.5 (jobb oldal) állandó (2 Hz) frekvenciánál.

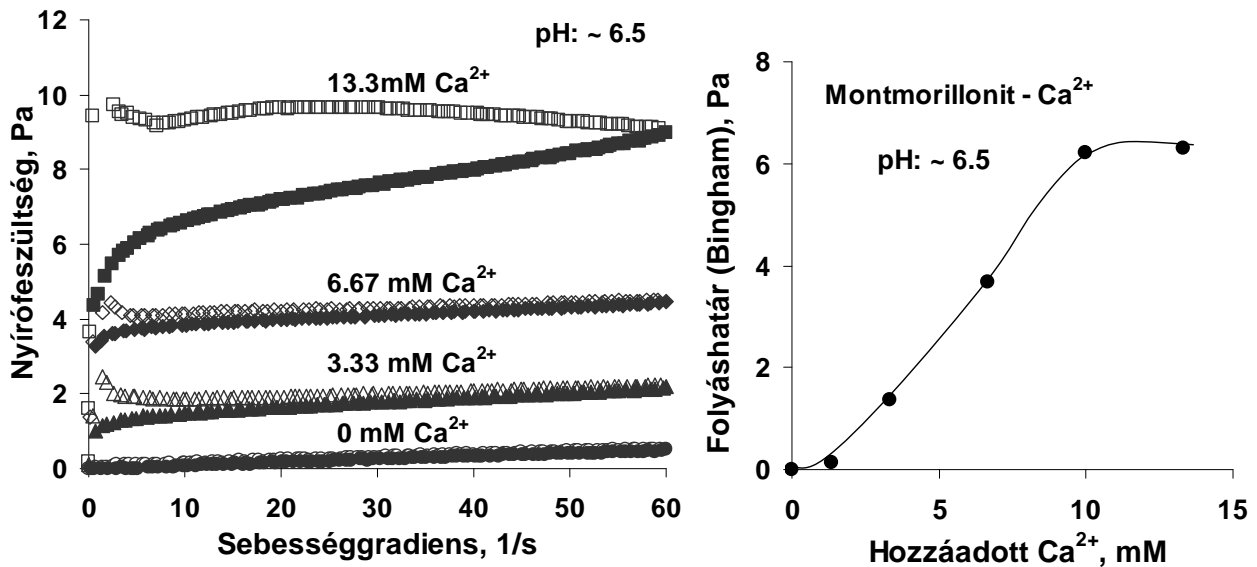
Az ábrákon jól látható, hogy a tárolási moduluszok (■) minden esetben kezdetben jóval nagyobbak, mint a veszteségi modulusz (○) értékei, majd a nyírófeszültség növelésének hatására az értékek csökkennek a tárolási modulusz és növekednek a veszteségi modulusz esetében, majd egy pontban metszi egymást a két görbe. Ez a pont jelzi az elasztikus részecskeháló összeomlását és egyúttal a viszkózus karakter dominánssá válását. A nyírófeszültség növelésével a fáziseltolódás szögének (♦) értékei is növekednek -bár nagyobb nyírófeszültség értékeknél szórnak illetve csökkenést mutatnak (28. ábra) a fáziseltolódási szögek értékei, ami mérési hiba- az ideális rugalmas testek 0°-hoz közelítő értékétől a

viszkózus folyást jellemző 90° -s értékig, $\sim 45^\circ$ -nál jelezve az elasztikus-viszkózus karakter átfordulását. Hasonlóan a korábbi eredményeinkhez (Tombácz et al, 2004) mindkét szuszpenziókoncentrációnál a savasabb (pH \sim 5) rendszerek elasztikus részecskehálózata az erősebb, azaz nagyobb nyírófeszültségnél omlik össze, mint a $\sim 6,5$ pH-jú szuszpenziókban kialakulók, nevezetesen a 3, ill. 4 g/100 g szuszpenziókban 10 ill. ~ 30 Pa a ~ 5 pH-jú és kisebb 7 ill. 20 Pa a $\sim 6,5$ pH-jú rendszerekben.

4.3.2. A huminsav és a kalciumionok hatása a montmorillonit szuszpenzió szerkezetére

A szerves anyagoknak, főként a humuszanyagoknak fontos szerepe van a talajok mikroaggregátumainak kialakításában (Tan, 1982; Bohn et al, 2001; Bronick and Lal, 2005). Már évtizedek óta széles körben tanulmányozott és ismert a huminsavak diszpergáló hatása agyagásvány, főleg Na-montmorillonit szuszpenziókban (Tombácz et al, 1984, 1999, 2004; Durán et al, 2003; Ramos-Tejada et al, 2001, 2003; Tarchitzky&Chen, 2002). A huminsavak ellentétes, aggregáló vagy diszpergáló hatását leíró tapasztalatok igazságának megítélésénél figyelembe kell venni, hogy minden diszpergáló hatással kapcsolatos tanulmányt szerkezetképző kationok, pl. Ca^{2+} ionok jelenléte nélkül végeztek, miközben a talajoldatokban általában megtalálhatók a kalcium-sók. A szerkezetképzési vizsgálatok során az adszorpciós eredményeket figyelembe véve, állandó pH-n (~ 6.5) és NaCl (6.6 mM) koncentrációnál vizsgáltam a tömény Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságait különböző Ca^{2+} illetve HA koncentrációjú rendszerekben, nevezetesen növekvő Ca^{2+} illetve HA, valamint állandó Ca^{2+} és növekvő HA koncentráció, illetve állandó HA és növekvő Ca^{2+} koncentráció mellett.

A Na-montmorillonit szuszpenzió tulajdonságainak változását $\sim 6-6,5$ pH értéken (az élek PZC-jénél) vizsgáltam kalciumionok hozzáadásának hatására. A szuszpenziók folyási tulajdonságainak változása növekvő kalciumion koncentráció hatására jelentős (30. ábra). A folyásgörbék növekvő (felső görbék, üres jelölők) majd csökkenő (alsó görbék, fekete jelölők) sebességgradiensnél (0-60 1/s tartományban) mértem 25 g/kg Na-montmorillonit (CEC 1,05 mmol Na^+ /g) koncentráció mellett 6,6 mM NaCl és különböző CaCl_2 koncentrációknál (0-13,3 mM) $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ -on (bal oldali ábra). A folyásgörbék alsó ágára, a plasztikus folyás tartományára illesztett Bingham-modell alapján számított folyáshatár értékek a kalciumion koncentráció függvényében, jobb oldali ábrán láthatók.



30. ábra: A Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságainak változása növekvő kalciumion koncentráció hatására (bal oldali ábra), valamint a Bingham modell alapján számolt folyáshatár értékek változása a növekvő kalciumion koncentráció függvényében (jobb oldali ábra).

Az ábrákon jól látszik, hogy a Ca^{2+} koncentráció növelésével a folyásgörbék jellege változik, a folyáshatár nélküli szerkezeti viszkózus rendszerből az egyre nagyobb folyáshatárral és tixotróp folyással bíró, pseudoplasztikus rendszerek alakultak ki. A szerkezetképző kalciumionok hiányában a negatívan töltött lamellák taszítják egymást, ennél a montmorillonit koncentrációnál csak nagyon gyenge gél struktúra tud kialakulni a vizsgált ~6,5 pH értéken, indifferens elektrolitok jelenlétében (4.2.1. fejezet) (30. ábra alsó görbe). Csekély mennyiségű (1,33 mM CaCl_2 , mely a jelenlévő 6,6 mM NaCl mennyiségének ~1/5 része) Ca^{2+} hozzáadásra már igen jelentős változás következik be a folyási tulajdonságokban. Növekvő kalciumion hozzáadására a határozott plastikus karakter mellett kisebb, majd nagyobb tixotróp hurok jelenik meg. A Rheowin szoftver segítségével számított tixotróp hurkok területei, a leszálló ágak Bingham modell szerinti kiértékelésével számolt folyáshatár és plastikus viszkozitás értékek a 8. táblázatban láthatók.

8. táblázat: A kalcium ionok hatása a 6,6 mM NaCl tartalmú 25 g/kg koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságaira: T_{tixo} - a tixotróp hurok területe, τ_B - az extrapolált folyáshatár és η_{pl} - a plastikus viszkozitás a Bingham-modell szerint kiértékelve.

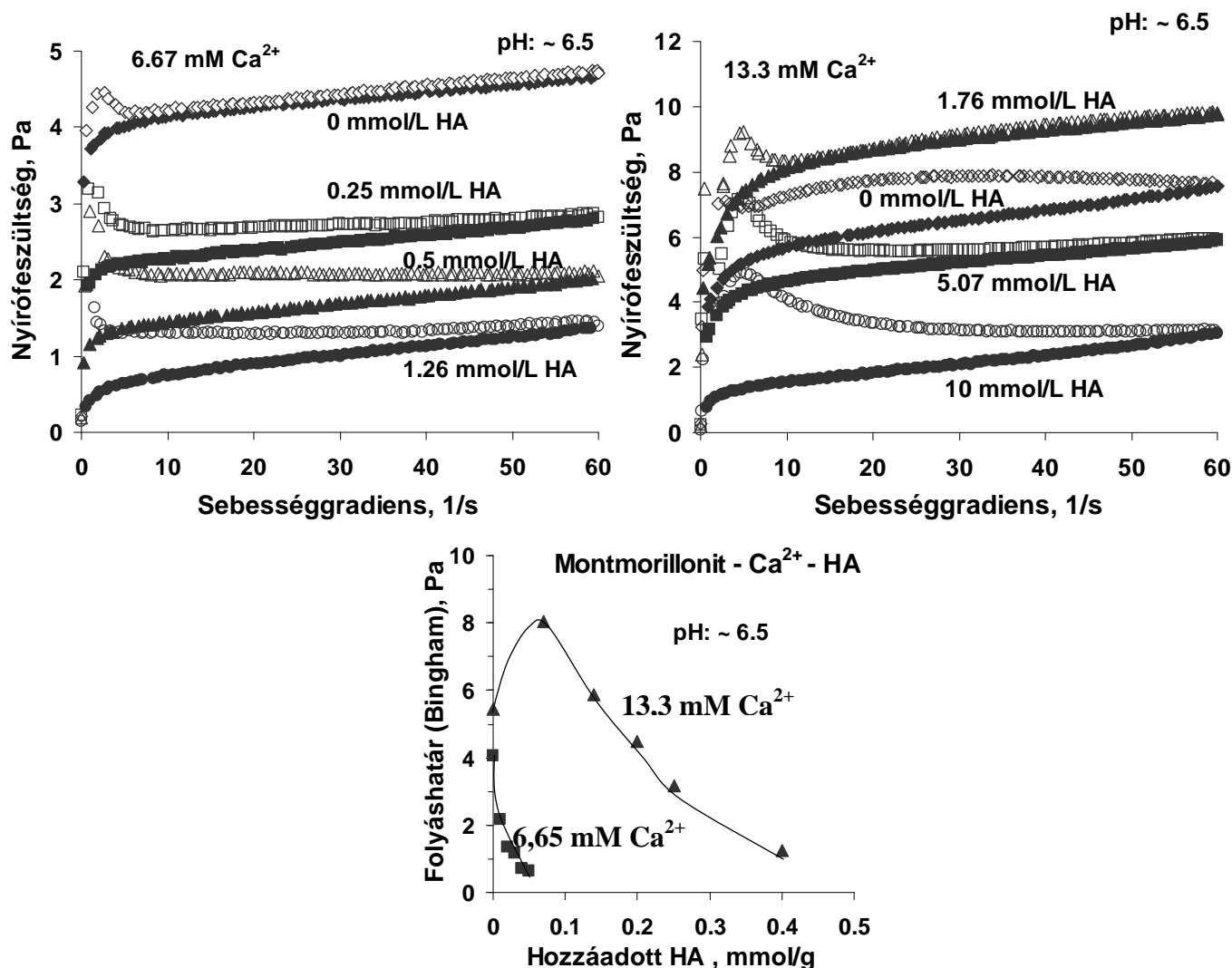
Na/Ca-montmorillonit szuszpenziók (6,6 mM NaCl)				
Ca^{2+} , mM	T_{tixo} , Pa/s	τ_B , Pa	η_{pl} , Pas	r
0	3,533	0,004	0,0082	0,9917
1,33	9,716	0,149	0,0145	0,9985
3,33	15,530	1,372	0,0133	0,9957
6,67	11,090	3,674	0,0132	0,9667
10	96,510	6,224	0,0357	0,9988
13,3	117,000	6,293	0,0428	0,9981

A legnagyobb mennyiségű Ca^{2+} hozzáadására (10 és 13,3 mM) a Ca^{2+} és a montmorillonit lamellák közötti hidak képződése révén (Tombácz et al, 1989) ki tud alakulni az erős vonzó kölcsönhatással bíró („attractive”) gél szerkezet (Abend and Lagaly, 2000) (30. ábra, 8. táblázat). A tixotróp hurok nagy területe, (30. ábra, legfelső folyásgörbe, ~120 Pa/s) a szuszpenzió gélesedésére utal. Ezek a Ca^{2+} koncentrációk (10 és 13,3 mM), a 25 g/kg koncentrációjú Na-montmorillonit szuszpenzióban, 0,4 és 0,532 mmol Ca^{2+} mennyiséget jelentenek 1 g agyagásványra nézve, ami közelíti a $\text{CEC} = 1,05 \text{ mmol Na}^+/\text{g}$ ioncsere kapacitás értéket. Amíg a szuszpenziók plasztikus viszkozitása a háromszorosára emelkedett a legtöbb kalciumot tartalmazó mintában, addig az extrapolált folyáshatár értékek is jelentősen növekedtek a Ca^{2+} hozzáadásával, ami leginkább jelentős a ~2,5 mM Ca^{2+} koncentráció érték felett (30. ábra jobb oldal). A Bingham modell alapján számított folyáshatár értékek arányosak a szuszpenzióban kialakult részecskeháló mechanikai erősségével, ami függ a szuszpenzió térfogategységében lévő részecskék között kialakult kötések számától és azok erősségétől (Firth and Hunter, 1976).

A folyáshatár értékeket tekintve a kalciumionok hozzáadására jelentős növekedést tapasztaltunk, a zéta-potenciál értékekben viszont a 4 mM Ca^{2+} koncentráció nem hozott jelentős változást (22. B ábra). Ez ellentmond a koagulált szuszpenziókban a Bingham-féle folyáshatár és a zéta-potenciál négyzetgyöke közötti elméletileg várt lineáris kapcsolatnak (Hunter, 1989).

A kalciumionok szerkezetképző hatásának tanulmányozása után a kalciumionoknak és a huminsavnak a montmorillonit részecskék aggregációjára vonatkozó tanulmányozását végeztem el.

A montmorillonit szuszpenziókban a kalciumionok koncentrációját a montmorillonit ioncserkapacitásához viszonyítva ~50 ill. ~100%-ra állítottam, ami 6,67 mM illetve 13,3 mM-nak felelt meg. A huminsav koncentrációja pedig az egyes sorozatokban a kalciumionok mennyiségétől függően változott. Néhány folyásgörbét a 31. ábrán mutatok be, együtt a Bingham-féle modell alapján számított folyáshatárok HA koncentráció függésének ábrázolásával a vizsgált két különböző kalciumion koncentrációnál.



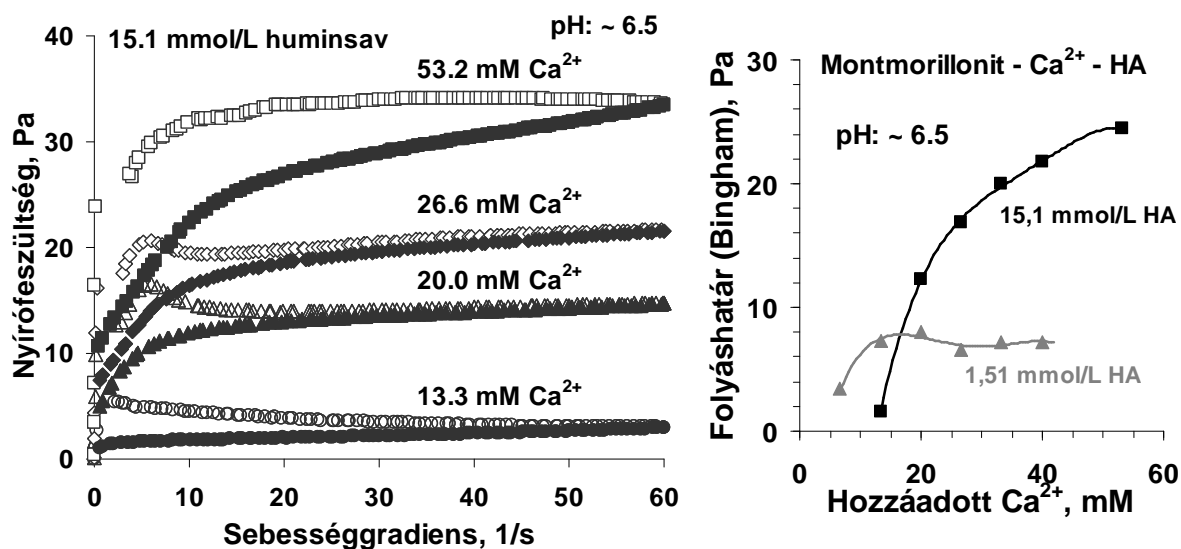
31. ábra: A 6,67 és 13,3 mM Ca^{2+} , valamint 6,6 mM NaCl tartalmú 25 g/100 g Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságainak változása növekvő huminsav koncentrációval (felső ábrák) és a huminsav elfolyósító/diszpergáló (alsó ábra) hatása.

A folyásgörbék jellege nem mutat jelentős változást, minden szuszpenzió pszeudoplasztikus, több-kevesebb tioxotróp jelleggel. A növekvő HA koncentrációval az egyre alacsonyabban futó folyásgörbék a HA diszpergáló hatására szolgálnak bizonyítéknak. A félig szilárd részecskeháló a kalcium tartalomtól függően, a nagyobb mennyiségű HA hatására fokozatosan összeomlik, ami látható a 31. ábra felső ábráinak alsóbb görbéin.

Ha megnézzük a pozitív és negatív töltések mennyiségének mérlegét, láthatjuk, hogy negatív töltéstöbblet jelentkezik minden 0,0067 M Ca^{2+} tartalmú rendszerben, ugyanis 13,4 mmol pozitív töltéssel rendelkeznek a kalciumionok, míg 26,25 mmol negatív töltést hordoz a 25g/kg Na-montmorillonit (1,05 mmol/g CEC) és maximum 1,25 mmol a savas funkciók csoport. Habár a 0,0133 M Ca^{2+} tartalmú szuszpenziókban a maximális folyáshatárnál (τ_B) a töltésmérleg megfordul 1,76 mmolH/dm³ HA tartalomnál, melyben 28,01 mmol negatív töltés

(26,25 mmol montmorillonitból és 1,76 mmol HA-ból származó) melyet 26,6 mmol pozitív töltésmennyiségnyi kalciumion kompenzál. Ez alapján állítható, hogy HA hozzáadására töltésemlegesítésig aggregáció, majd ezen felüli HA mennyiség hatására diszpergáló hatás jellemző. A folyáshatár csökkenése jelzi (31. ábra) a részecskehálózat gyengülését. Ez esetben a humát anionok adszorbeálódnak a montmorillonit lamelláira, komplexet képezve a kalciumionokkal. Meglehetősen kicsi HA mennyiség is már szétrombolja az erős hálós szerkezetet a tiszta montmorillonitban kisebb mennyiségű (0,0067 M) kalciumion tartalomnál a nagyobb mennyiségben (0,0133 M) kalciumionokat tartalmazó szuszpenziókhöz képest.

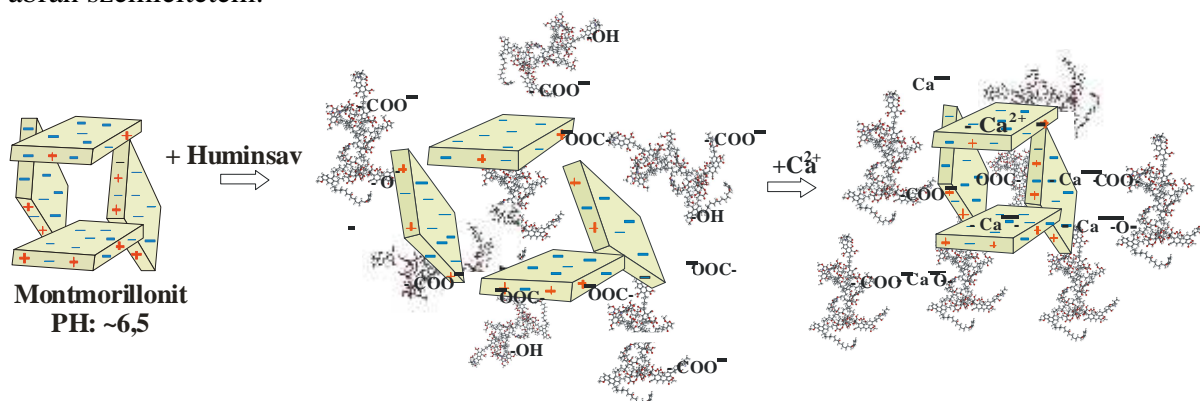
A talajok összetételének modellezése céljából olyan kísérlet sorozatot is készítettem, amelyben a huminsav mennyiségét a talajokban előforduló szervesanyag tartalomnak (~5 %) megfelelő értékre, illetve ennek tized részére állítottam be, így modellezve egy szervesanyagban gazdagabb és szegényebb talajt. A tapasztalatok mindkét esetben azt mutatták, hogy az eredeti részecske térháló huminsav hatására összeomlik, majd kalciumionok hozzáadásával, a szervesanyag mennyiségétől függően optimalizálva visszaépíthető a deformációnak ellenálló szerkezet, sőt jelentősen megerősíthető, és 4-5-szörös folyáshatár növekedés érhető el a nagyobb szervesanyagtartalmú szuszpenziók esetén nagyobb mennyiségű kalciumsó hozzáadásával.



32. ábra: 15,1 mmol/dm³ HA, valamint 6.6 mM NaCl tartalmú 25 g/100 g Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságainak változása növekvő Ca^{2+} koncentráció hatására (bal oldali ábra); a kalciumionok szerkezetépítő (aggregáló, szilárdító) hatása kisebb és nagyobb (1,51 és 15,1 mmol/dm³ HA) szervesanyag tartalom mellett (jobb oldali ábra).

A viszonylag tömény, szilárd komponensként csak Na-montmorillonitot tartalmazó szuszpenziók reológiai vizsgálatait azt mutatták, hogy a Na-montmorillonit lamellái laza

szerkezetű kártyavár struktúrát képeznek a ~6,5 pH értéken, 6,6 mM NaCl mellett. Ez a negatív töltésű lapok és a nulla töltésállapotú élek véletlenszerű ütközése következtében kialakuló aggregált szerkezet a HA koncentrációját növelve szétesik a funkciós csoportok egyre több élhelyet elfoglaló kapcsolódása (felületi komplexek képződése: ligandum csere 4. reakció) és a geometriai okokból a felülethez nem kötődő negatív töltések peptizáló/diszpergáló hatása miatt. A kalciumionok koncentrációját növelve viszont a szerkezet egyre erősebb lesz a negatív felületi töltésű agyaglamellák (kationcsere helyek és HA-val fedett felületrészek) kalciumionok által történő összekapcsolása miatt (Ca-hídkepzés a lapokon és éleken, 3. és 5. reakciók). A lehetséges összekapcsolódásokat sematikusán a 33. ábrán szemléltetem.



33. ábra: A montmorillonit szuszpenzió szerkezetében bekövetkező változások szemléltetése a diszpergáló huminsav valamint az aggregáló hatású kalciumionok hatására.

Maximum ~25 Pa folyáshatár érhető el 0,053 M Ca^{2+} hozzáadására (32. ábra), négyszer nagyobb, mint a mért folyáshatár értéke kalciumionok növelésével HA hozzáadása nélkül (30. ábra) vagy kevés HA jelenlétében (32. ábra). Nagyobb mennyiségű HA-t tartalmazó elfolyósított szuszpenziókban kalciumionok hozzáadására a Ca^{2+} hídkepzése révén nyírásnak ellenálló, erős struktúra alakul ki. Kisebb mennyiségű HA jelenlétében csak kis növekedés jelentkezik a folyáshatár értékben ($\tau_B \sim 7$ Pa), de visszaépíthető az eredeti szilárdságú részecske térháló (30. ábra). 32. ábrán is jól látszik, hogy 1,51 mmolH/dm³ HA tartalomnál már ~0,012 M Ca^{2+} (0,48 mmol Ca^{2+} /g agyag) koncentrációnál kialakul a nyírásnak ellenálló szerkezet. Levonható az a következtetés, hogy a szerves anyagok, jelen esetben a huminsav diszpergáló hatása kiküszöbölhető megfelelő mennyiségű Ca^{2+} hozzáadásával. Jelentős erősítés érhető el a szerkezetre nézve, ha nagyobb mennyiségű huminsav tartalmú szuszpenzióhoz elegendő kalciumionot adunk, és hogy mennyi az elegendő mennyiség az megbecsülhető a töltéssel rendelkező részecskék anyagmennyiség mérlege, töltésegyenlege alapján. Esetemben a negatív töltésmennyiséget a montmorillonit permanens töltései,

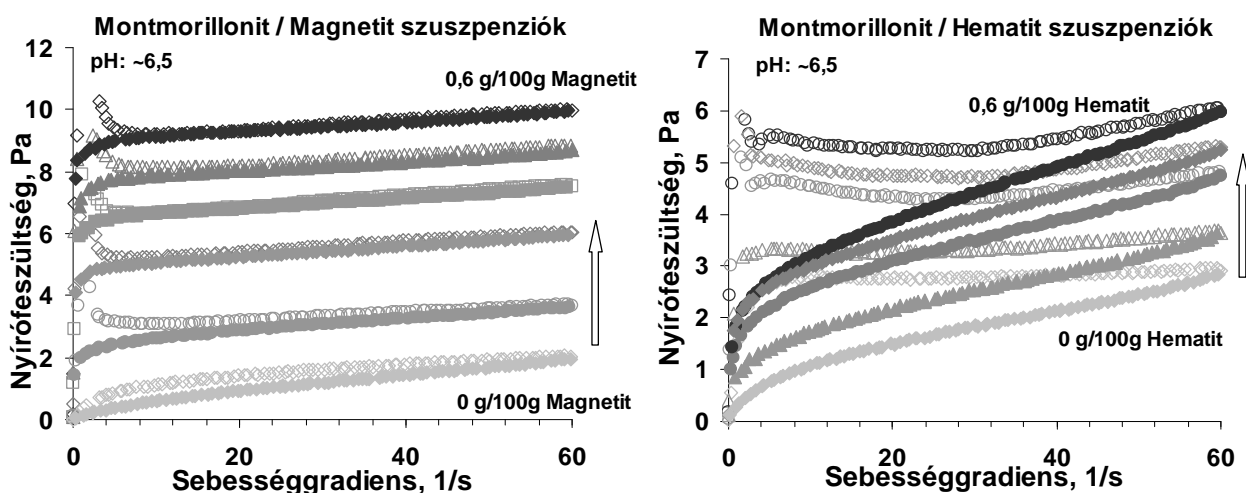
valamint a huminsav savas funkciós csoportjai adják, melyek a kalciumionok pozitív töltései révén semlegesíthetők. A modell szuszpenziókra számítva (32. ábra) 26,25 mmol negatív töltés származik a 25 g/kg mennyiségű montmorillonittól (CEC: 1,05 mmol/g) és 1,51 ill. 15,1 mmol negatív töltés a huminsav savas funkciós csoportjaitól, ez eredményezi a 27,76 ill. 41,35 mmol negatív töltést a HA-ban szegény ill. gazdag szuszpenziókban. Ezek a negatív töltések kalciumionok hozzáadásával semlegesíthetők növelve a kalciumion tartalmat egészen 0,053 M-ig. A töltés semlegesítéshez szükséges Ca^{2+} mennyisége pedig 0,0139 ill. 0,0207 M. Összehasonlítva ezeket az értékeket (32. ábra) látható, hogy a Ca^{2+} szilárdító hatása 0,014 M Ca^{2+} koncentrációig kis HA tartalomnál egyezik a töltésemlegesítéséhez szükséges koncentrációval. A Ca^{2+} növekvő mennyiségének hozzáadása fokozatosan szilárdítja a HA-ban gazdag szuszpenziót a HA és az agyaglamellák közötti Ca-hidak képződése révén. A 15,1 mmolH/dm³ huminsav tartalmú szuszpenziók fokozatos erősítése során (32. ábra) a nagyobb mértékű hatás ~0,025 M Ca^{2+} tartalomig szembetűnő, ami éppen a semlegesítéshez szükséges (~0,021 M) érték felett van. Figyelemre méltó, hogy a részecskék által hordozott töltések mérlege alapján az agyagásvány szuszpenziókban változó HA tartalomnál megbecsülhető a maximális szilárdság eléréséhez szükséges Ca^{2+} mennyisége. Ez az elv hasznos lehet az agyagásvány szuszpenziók folyási tulajdonságainak becslése, valamint összetett rendszerekben a kölcsönhatások természetének megkülönböztetése során.

4.3.3. A huminsav és a kalciumionok hatása az összetett, vas-oxidokat és montmorillonitot tartalmazó szuszpenziók szerkezetére

A talajok minőségüktől függően különböző mennyiségben tartalmaznak fénoxidokat is, melyek közül igen jelentősek a vas-oxidok. Ezért a reológiai vizsgálataimat kiterjesztettem olyan összetett rendszerekre is, melyek nemcsak huminsavat, kalciumionokat és agyagásványt, hanem különböző vas-oxidokat (hematitot és (részben maghemitté alakult) magnetitet) is tartalmaznak. A szerkezetképzési vizsgálatok során az adszorpciós eredményeket figyelembe véve, valamint a komponensek arányát közelítve a 30:1 arányhoz (montmorillonit/vas-oxid 24:1) állandó pH-n (~6.5) és 10 mM NaCl koncentrációnál vizsgáltam a Na-montmorillonit/magnetit (Na-Mt/Mag) és Na-montmorillonit/hematit (Na-Mt/Hem) szuszpenziók folyási tulajdonságait különböző Ca^{2+} illetve HA koncentrációjú rendszerekben.

Mivel korábbi tapasztalataink (Tombácz et al. 2001) szerint az összetett szuszpenziókban kialakuló szerkezet jelentősen változik az agyagásvány/vas-oxid aránnyal. Így először

vizsgáltam a vas oxidok növekvő mennyiségének hatását a Na-montmorillonit szuszpenzió szerkezetképzésére. A 34. ábrán láthatjuk hogyan változik a magnetit, vagy a hematit növekvő mennyiségével a montmorillonit szuszpenzió folyási tulajdonsága, a 9. táblázatban pedig a folyáshatár és a plasztikus viszkozitás értékeket foglaltam össze.



34. ábra: A 30 g/kg koncentrációjú különböző mennyiségű magnetitet és hematitot tartalmazó Na-montmorillonit szuszpenziók folyási tulajdonságainak változása növekvő mennyiségű vas-oxidok hatására.

A Na-montmorillonit szuszpenzióhoz magnetitet és hematitot adva (34. ábra) a szerkezet szilárdulása figyelhető meg. A vas-oxid részecskék a pozitív töltésükkel a lamellák felületének negatív töltéseihez kapcsolódva, képesek összekapcsolni a lamellákat, ezáltal egy erősebb szerkezetet létrehozni. Minél több vas oxidot adtam a szuszpenzióhoz annál nagyobb folyáshatár értékeket kaptam (a Bingham modell szerinti értékelés adatai a 9. táblázatban), a plasztikus viszkozitás azonban nem változott szisztematikusan. A magnetit tartalmú minta esetében a ~0,6 g/100g mennyiségű szilárd anyag a folyáshatárértékben jelentős, ~23-szoros növekedést eredményezett, míg a hematitnál a növekedés csak ötszörös volt. Az eredmények a korábbiakkal (Libor, 1999) részben összhangban állnak, ill. részben eltérnek a pH~4-n mért montmorillonit/magnetit rendszerre, hasonló koncentrációtartományban a növekvő magnetit tartalommal kapott maximum függvénytől (Tombácz et al, 2001).

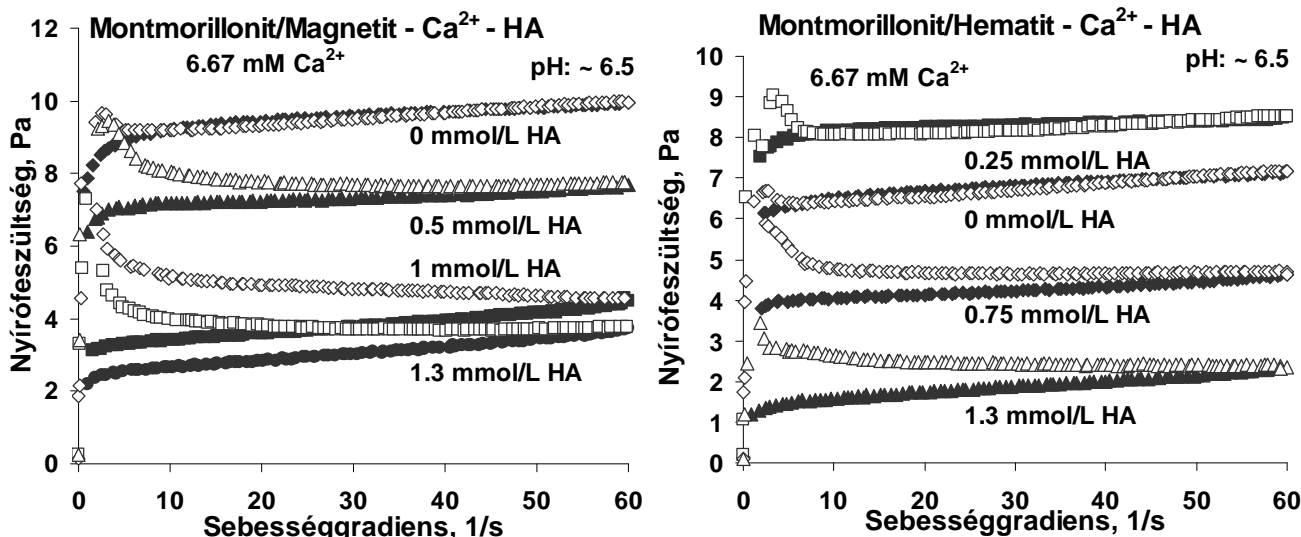
9. táblázat: A különböző mennyiségű magnetitet vagy hematitot tartalmazó 30 g/kg koncentrációjú, ~6,5 pH-jú Na-montmorillonit szuszpenziók folyásgörbéinek folyáshatár (τ_B) és plastikus viszkozitás (η_{pl}) értékei a Bingham-modell szerint kiértékelve.

Vas oxid	Montmorillonit–Magnetit			Montmorillonit –Hematit		
g/100 g	τ_B , Pa	η_{pl} , Pas	r	τ_B , Pa	η_{pl} , Pas	r
0	0,388	0,0264	0,9983	0,531	0,0266	0,9980
0,1	2,469	0,0196	0,9978	1,058	0,0333	0,9985
0,2	4,890	0,0177	0,9989	1,428	0,0353	0,9981
0,3	6,477	0,0164	0,9999	1,613	0,0376	0,9980
0,4	7,734	0,0168	0,9988	2,233	0,0411	0,9981
0,5	7,728	0,0104	0,9983	2,709	0,0564	0,9984
0,6	8,969	0,0155	0,9983	2,618	0,0434	0,9986

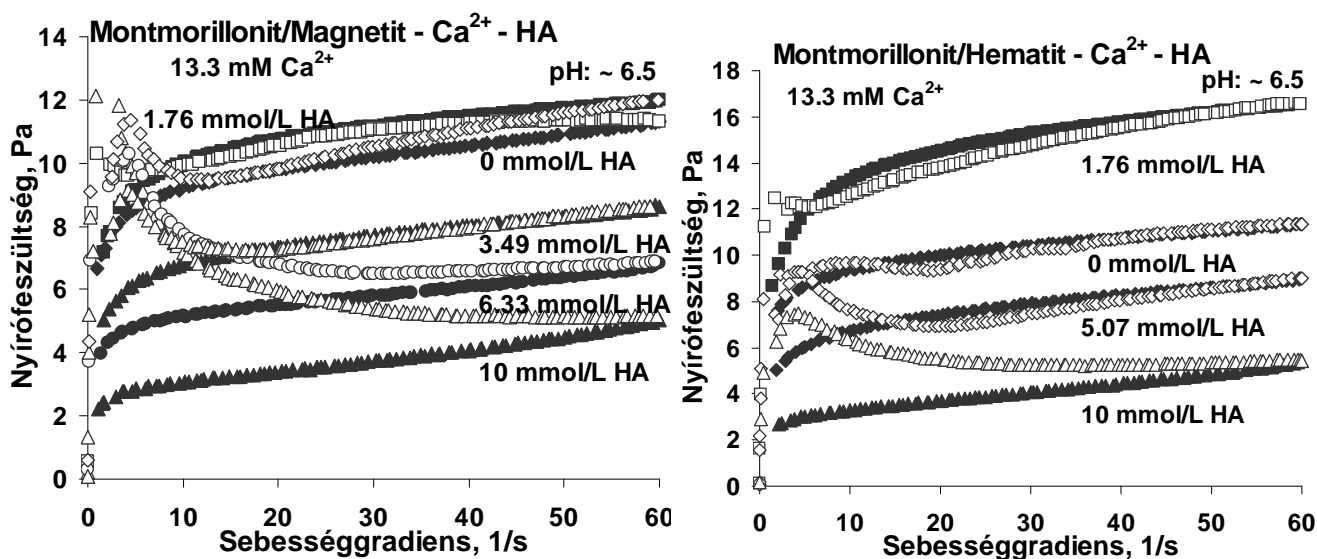
A vas-oxidokat nem tartalmazó montmorillonit szuszpenziók folyáshatár értéke ~0,5 Pa, viszonylag jó egyezésben a korábban mért hasonló pH értékű és koncentrációjú szuszpenziókra vonatkozó adatokkal (Tombácz et al, 2001).

A további vizsgálatokhoz a szuszpenziók szilárd anyag tartalmát 2,5 %-nak választottam, melyekben a montmorillonit:vas-oxid aránya 24:1. A 4.3.2 fejezetben már bemutattam a huminsavak szerkezetromboló és a kalciumionok szerkezetépítő hatását, ehhez hasonlóan a különböző vas-oxid tartalmú szuszpenziókra is elvégeztem ezeket a vizsgálatokat.

A montmorillonit és montmorillonit-vasoxid keverék szuszpenziókban a huminsavak egyértelmű diszpergáló, tömény rendszerekben jól mérhető folyáshatár csökkentő, elfolyósító hatással bírnak (Tombácz et al, 2004), ha szerkezetépítő kationok, pl. kalcium ionok nincsenek jelen a szuszpenziókban. Ugyanez a folyáshatár csökkentő tendencia figyelhető meg a különböző kalciumion tartalom mellett mért magnetit, ill. hematit tartalmú Na-montmorillonit szuszpenziókban is (35. és 36. ábrák). A huminsav molekulák a negatív töltésű funkciós csoportjaikkal a pozitív töltésű élekhez, illetve a lamellák felületéhez kötődött kalciumionokhoz valamint vas-oxid részecskékhez kapcsolódva, áttöltik a pozitív töltésű felületrészeket, növekvő mennyiségben egyre inkább megakadályozzák a lamellák összekapcsolódását, ezáltal a kártyavárszerű struktúra létrejöttét. Mindkét vas oxid esetben kissé tixotróp pszeudoplasztikus folyást mutató rendszereket kaptam. Összehasonlítva a vas-oxidokat, látható, hogy nincs karakterisztikus különbség a két vas-oxid között.



35. ábra: A 25 g/kg-szilárd anyag és 10 mM NaCl tartalmú, ~6,5 pH-jú szuszpenziók (24 g/kg Na-montmorillonit és 1 g/kg vas-oxid) folyási tulajdonságainak változása növekvő mennyiségű huminsav (0-1,3 mmol/dm³ HA) hatására, állandó 6,67 mM Ca^{2+} tartalom mellett.

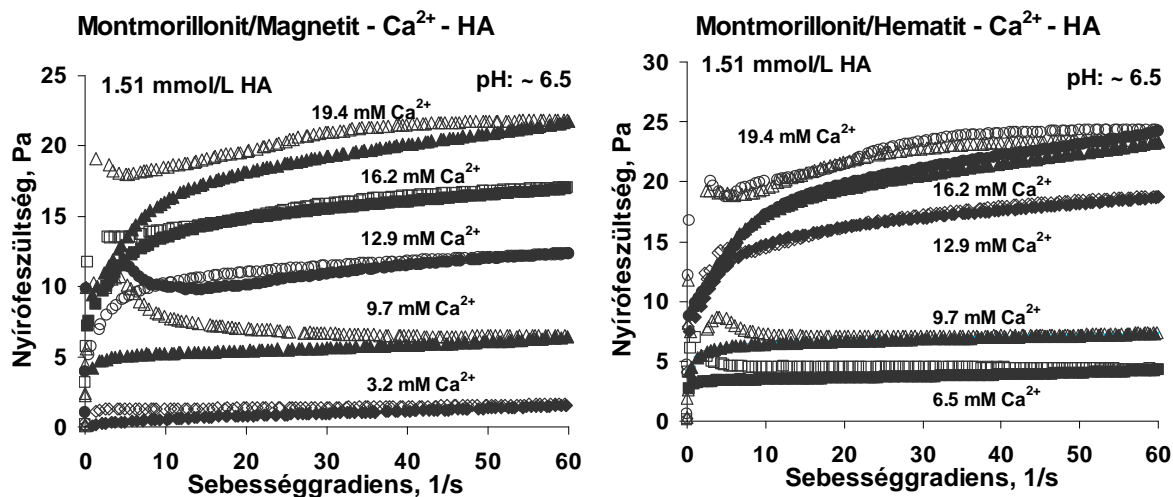


36. ábra: A 25 g/kg-szilárd anyag és 10 mM NaCl tartalmú, ~6,5 pH-jú szuszpenziók (24 g/kg Na-montmorillonit és 1 g/kg vas-oxid) folyási tulajdonságainak változása növekvő mennyiségű huminsav (0-1,3 mmol/dm³ HA) hatására, állandó 13,3 mM Ca^{2+} tartalom mellett.

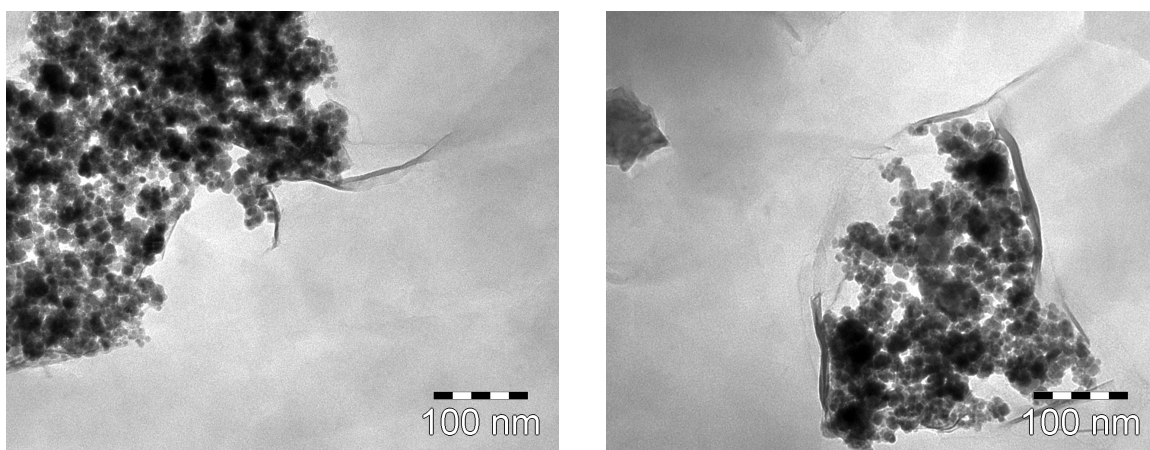
A kis mennyiségű huminsav hozzáadása (0,25, ill. 1,76 mmol/dm³, 35. ill. 36. ábra) mindkét vas oxid esetében szerkezetépítő hatású, majd növelve a huminsav mennyiségét a növekvő negatív töltések taszítása miatt a szerkezet szétesik, a folyáshatár értéke ötödére/hatodára csökken (9. ábra). A magnetit esetében a huminsav mennyiségét növelve, a folyásgörbék oda és vissza ágai egyre nagyobb tixotróp hurkot alkotnak, mely a hematit

tartalmú szuszpenziókra is jellemző, bár ott a legkisebb HA tartalmaknál, a 0-5 mmol/dm³ huminsav koncentráció tartományban-antitixotrópia is megfigyelhető.

A talajösszetétel modellezéséhez megpróbáltam olyan összetételű rendszereket összeállítani, melyek egy szervesanyagban szegényebb, ill. gazdagabb talajra jellemző arányban tartalmazzák a huminsavat, montmorillonitot, vas-oxidot valamint a kalciumionokat (37., 42. ábra), analóg módon a csak montmorillonitot tartalmazó szuszpenziók vizsgálatával (32. ábra).



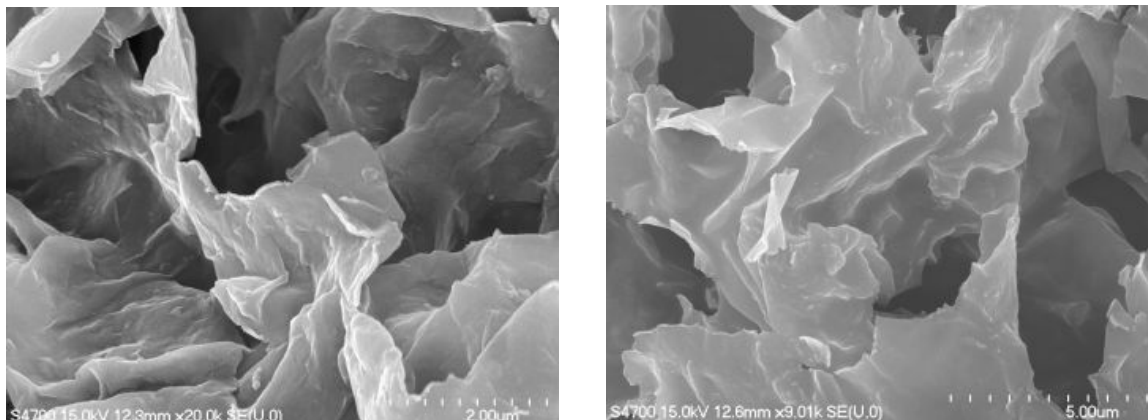
37. ábra: A 25 g/kg-szilárd anyag és 10 mM NaCl tartalmú, ~6,5 pH-jú szuszpenziók (24 g/kg Na-montmorillonit és 1 g/kg vas-oxid) folyási tulajdonságainak változása növekvő mennyiségű Ca²⁺ hatására, állandó (1,51 mmolH/dm³) huminsav tartalom mellett.



38. ábra: A NaMt/Mag tartalmú keverékek TEM képei 13,3 mM Ca²⁺ és 1,51 mmolH/dm³ HA jelenlétében, a minta különböző helyeiről.

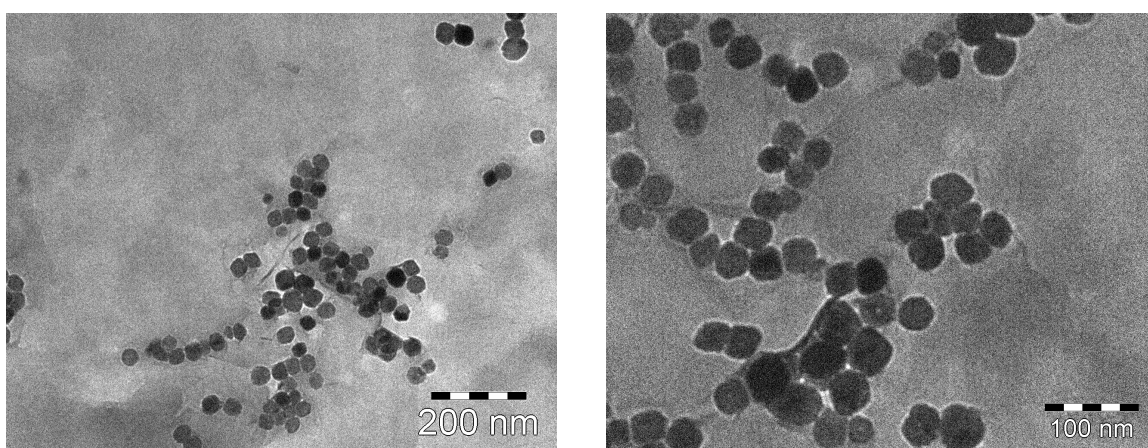
Mindkét vas oxid esetén az azonos mennyiségű huminsavat és különböző mennyiségű Ca²⁺ tartalmú szuszpenziók folyásgörbéi egyre magasabban futnak a Ca²⁺ szerkezetképző hatásának köszönhetően. A ~13,3 mM Ca²⁺, 1,51 mmol/L HA tartalmú montmorillonit és

magnetit szuszpenzió szerkezetéről próbáltam következtetéseket levonni TEM és SEM felvételek alapján (38, 39. ábra).

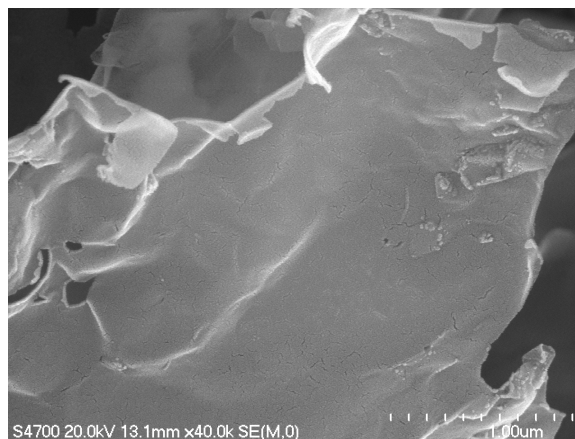
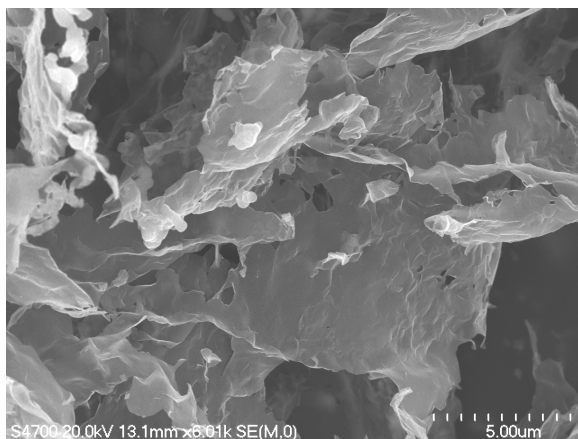


39. ábra: A NaMt/Mag tartalmú keverék rendszerben kialakuló térhálóról készült SEM kép $\sim 13,3 \text{ mM Ca}^{2+}$, $1,51 \text{ mmolH/dm}^3$ HA jelenlétében, különböző nagyításoknál.

A TEM képeken (38. ábra) jól látszik, hogy a $\sim 10 \text{ nm}$ -es magnetit részecskék kisebb-nagyobb aggregátumokban a lamellák gyűrődéseihez rendeződnek, míg a SEM képeken inkább a lamellák szuszpenzióban kialakuló térbeli szerkezete figyelhető meg. A 40-41. ábrákon a hematit részecskék szintén a gyűrődéseknél előforduló láncszerűen összekapcsolódó hatszöges szimmetriájú részecskéi láthatók. A SEM képeken, bár a méretüktől és a kép kis méretétől fogva nehezen láthatók a részecskék, de itt is a lamellák széléhez való rendeződés a domináns.

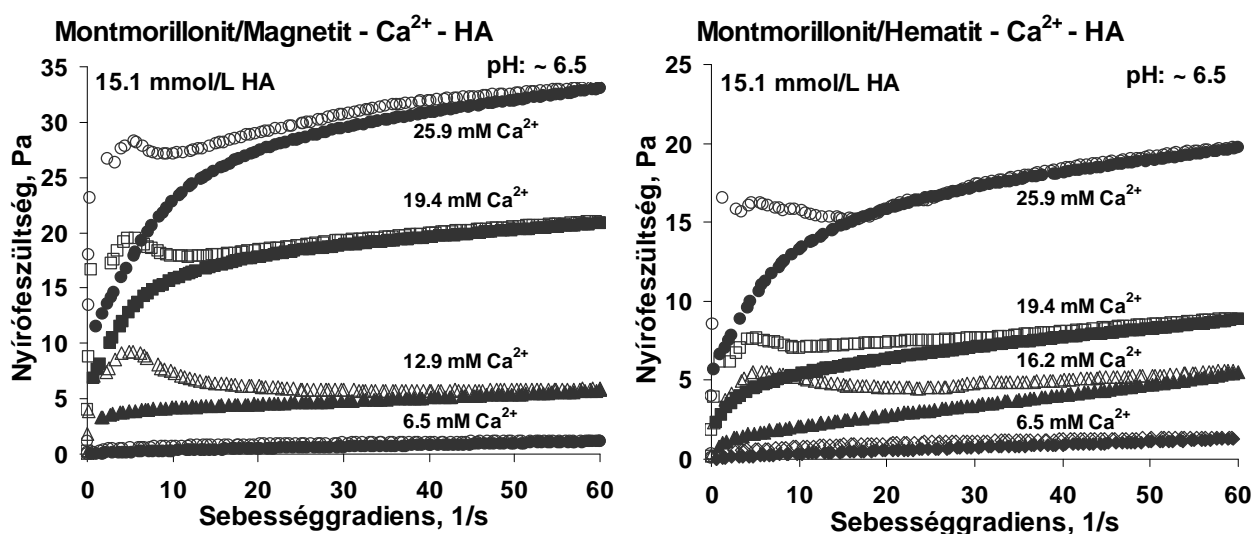


40. ábra: A NaMt/Hem tartalmú keverék TEM képei $\sim 13,3 \text{ mM Ca}^{2+}$, $1,51 \text{ mmolH/dm}^3$ HA jelenlétében különböző nagyításban.



41. ábra: A NaMt/Hem tartalmú keverék ben kialakuló térhálóról készült SEM kép ~13,3 mM Ca^{2+} , 1,51 mmolH/dm³ HA jelenlétében, különböző nagyításoknál.

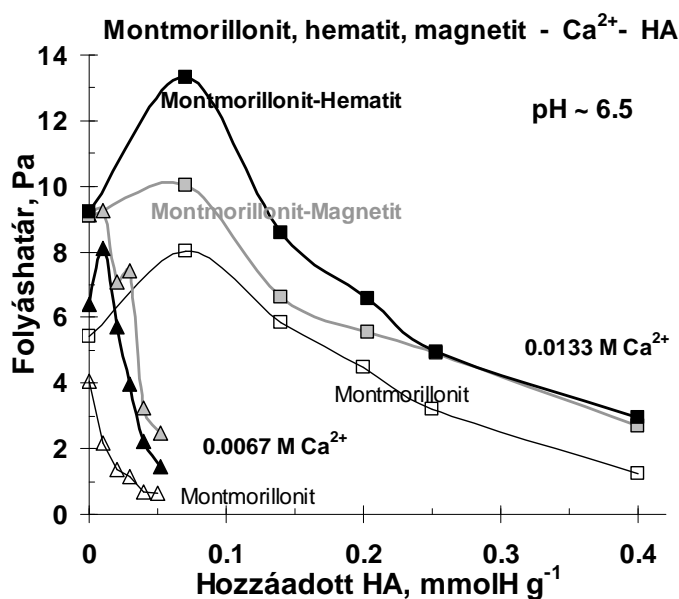
Az alkalmazott pH~6,5 értéken a hematit és magnetit részecskék elhelyezkedéséről valószínűsíthető a TEM és SEM képek alapján (38-41. ábra), hogy a montmorillonit lamelláinak gyűrődéseinél helyezkednek el feltehetően nagyobb sűrűségben, valószínűleg ezek a helyek az energetikailag kedvezőbbek a pozitív töltésű vas-oxidok megkötődésére.



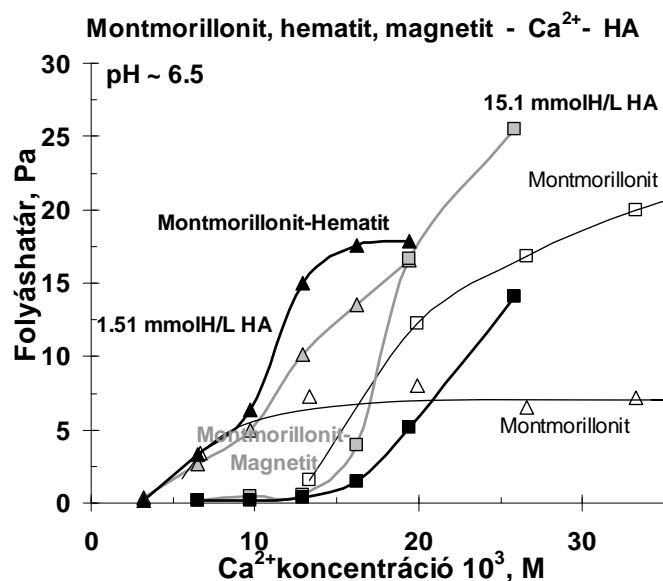
42. ábra: A 25 g/kg -szilárd anyag és 10 mM NaCl tartalmú, ~6,5 pH-jú szuszpenziók (24 g/kg Na-montmorillonit és 1 g/kg vas-oxid) folyási tulajdonságainak változása növekvő mennyiségű Ca^{2+} hatására, állandó (15,1 mmolH/dm³) huminsav tartalom mellett.

A szervesanyagban szegényebb és gazdagabb talajösszetételt modellező szuszpenziók különböző kalciumion koncentrációnál mért folyásgörbéi (37. és 42. ábra) azt mutatják, hogy a huminsav által lerombolt szerkezet kalciumionok hozzáadásával visszaépíthető, sőt nagyobb mennyiségű kalciumion hozzáadására nyírásnak még jobban ellenálló szerkezet építhető fel.

A kis mennyiségű vas-oxidot tartalmazó keverékek viselkedését összehasonlíthatjuk a tiszta montmorillonit szuszpenziók fentebb már tárgyalt elfolyósíthatóságával, ill. megszilárdíthatóságával a 43. és 44. ábrák alapján. A 43. ábrán jól látszik a párhuzamos változása a vas-oxidot is tartalmazó valamint a tiszta montmorillonit tartalmú mintáknak. A kétféle vas-oxid hatása között nincs szignifikáns eltérés, a folyáshatár értékei közötti különbség a mérés hibájával összevethető nagyságrendű. Az viszont jól látszik, hogy a vas-oxidokat tartalmazó szuszpenziók folyáshatár értéke nagyobb mint a tiszta montmorillonit tartalmú mintáké, nyírásnak jobban ellenálló részecskehálózat alakul ki minden esetben (43 és 44. ábrák)

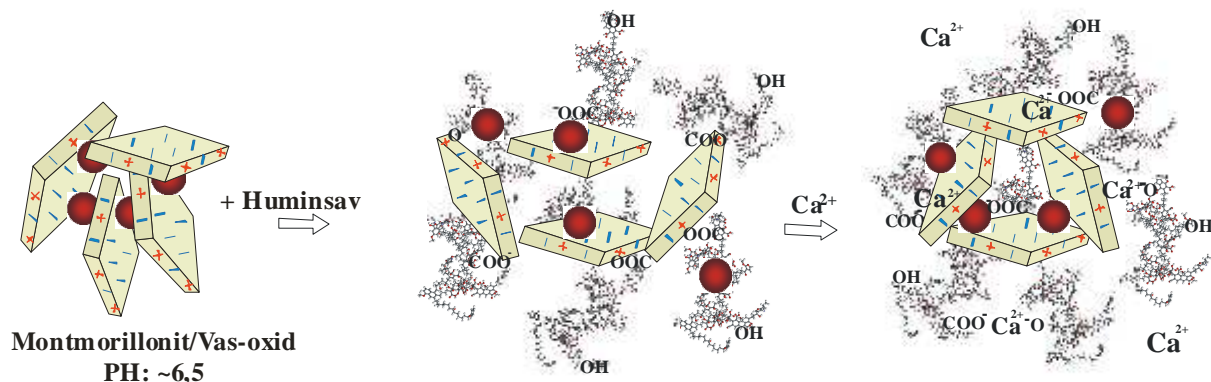


43. ábra A huminsav elfolyósító/diszpergáló hatása hatása a kis mennyiségű (1 g/kg) hematit vagy magnetit tartalmú (24 g/kg) montmorillonit (tele jelölők) keverékekre összehasonlítva a tiszta (25 g/kg) montmorillonit (üres jelölők) szuszpenzióval, növekvő szervesanyag koncentráció függvényében kisebb és nagyobb (0,0067 és 0,0133 M) Ca^{2+} tartalom mellett.



44. ábra A kalcium ionok szerkezet építő (aggregáló, szilárdító) hatása a kis mennyiségű (1 g/kg) hematit vagy magnetit tartalmú (24 g/kg) montmorillonit (tele jelölők) keverékekre összehasonlítva a tiszta (25 g/kg) montmorillonit (üres jelölők) szuszpenzióval, növekvő Ca^{2+} koncentráció függvényében kisebb és nagyobb (1,51 és 15,1 mmol/dm³ HA) szervesanyag tartalom mellett.

A vas-oxid részecskéket is tartalmazó összetett rendszerben a huminsav diszpergáló hatását, az ásványi részecskék szétesését, valamint a Ca^{2+} szerkezetképző hatását sematikusán a 45. ábrán mutatom be.



45. ábra: A Na-montmorillonit/vas-oxid kompozitokban a huminsav és a kalciumionok kapcsolódásának sematikus ábrázolása.

A viszonylag tömény, pH~6,5 értékű, 10 mM NaCl koncentrációjú Na-montmorillonitot és vas-oxidot tartalmazó szuszpenziókban a Na-montmorillonitot állandó negatív töltésű felületi helyeihez kapcsolódnak a pozitív töltésű vas-oxid részecskék (45. ábra) ezáltal nemcsak az éleken, hanem a lapokon is kialakulnak pozitív töltésű helyek, ezzel több kapcsolódási helyet/pontot biztosítva a lamellák számára. Vas-oxidok jelenlétében szilárdabb struktúra alakul ki, mint a csak Na-montmorillonitot tartalmazó szuszpenziók esetében (34. ábra), bár a vas-oxid nyomnyi mennyisége (Na-montmorillonit: vas-oxid 24:1) miatt ez a

szilárdító hatás (Tombácz, 2001) csak kis mértékben érvényesül. A kialakult heterokoagulált szerkezet a HA koncentrációját növelve szétesik, a HA diszpergáló hatása miatt (43. ábra), mivel a disszociált funkciós csoportjai egyre több helyet foglalnak el a montmorillonit lamellák élein, valamint a lapokhoz kapcsolódó pozitív töltésű vas-oxidok felületén és a polifunkciós HA felülethez nem kötődő negatív töltései taszítják egymást. A Ca^{2+} koncentrációját növelve viszont a szerkezet egyre erősebb lesz (44. és 45. ábra) a negatív felületi töltésű agyaglamellák és a HA-val fedett vas-oxid részecskék Ca^{2+} által történő összekapcsolódása miatt (Ca-hídképzés a lapokon és éleken a HA fedett vas-oxid részecskékkel is). Hasonlóan a csak montmorillonitot tartalmazó szuszpenziókhoz a vas-oxidokat tartalmazó modell szuszpenziókra is megvizsgálhatjuk a töltés egyenleget. 25,2 mmol negatív töltés származik a 24 g/kg mennyiségű montmorillonittól (CEC: 1,05 mmol/g) és 1,51 ill. 15,1 mmol negatív töltés a HA savas funkciós csoportjaitól, valamint 0,03 mmol pozitív töltést nyújtanak a vas-oxid részecskék (nettó felületi proton többlet pH~6,5-nél ~0,03 mmol/g), ezek összegzése eredményezi a 26,68 ill. 40,27 mmol negatív töltést a HA-ban szegény ill. gazdag szuszpenziókban. Ezek a negatív töltések Ca^{2+} hozzáadásával semlegesíthetők növelve a szuszpenziók Ca^{2+} tartalmát. A töltés semlegesítéshez szükséges Ca^{2+} mennyisége pedig 13,34 ill. 20,13 mM. A vas-oxidok által képviselt pozitív töltésmennyiség (0,03 mmol) elhanyagolhatóan kicsi, a töltésegyenleget számottevően nem befolyásolja és a görbék menetét sem (44. ábra). Az a Ca-koncentráció, ahol jelentőssé válik a szilárdító hatás praktikusán független a nyomnyi mennyiségű vas-oxidok jelenlététől. Az utóbbiak viszont jelentősen megnövelik (több, mint kétszeresre a szervesanyagban szegény, 1,51 mmol/L HA tartalmú szuszpenziókban a 44. ábrán) a szuszpenziók nyírással szembeni ellenállását még ilyen kis mennyiségben is.

5. Összefoglalás

A kutatásaim során a határfelületi és kolloid kölcsönhatásokat tanulmányoztam Na-montmorillonit, huminsav, vas-oxid (magnetit, hematit) és kalciumion tartalmú összetett vizes diszperz rendszerekben, laboratóriumi körülmények között előállított anyagokkal, talajreleváns összetételeket alkalmazva, hogy a tapasztalatok alapján a talajszerkezetre, a szerkezet romlására, és annak lehetséges javítására következtetéseket tudjunk levonni, segítve ezzel a talajminták esetén kapott eredmények értelmezését.

Az eredményeimet az alábbi pontokban foglalom össze:

1. A vas(II)- és vas(III)-sók lúgos hidrolízisével magnetitet, vas(III)-só savas hidrolízisével pedig hematitot állítottam elő. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek részecskéinek méreteloszlás analízise alapján a szintetizált magnetit, ill. a hematit nanorészecskék átlagos mérete ~8, ill. ~23 nm volt. A vas-oxidok XRD vizsgálatából kiderült, hogy magnetit és hematit kristályok keletkeztek, a hosszabb idejű tárolás során azonban a magnetit részben a stabilabb maghemit formává alakult. A TEM felvételekből számított részecskeméret eloszlás összehasonlítása az évekkal ezelőtt ugyanezen mintára meghatározott adatokkal azt bizonyítja, hogy a részecskeméret növekedett. Ezt alátámasztják a fajlagos felület meghatározásból származó eredmények is, melyek alapján a magnetit fajlagos felülete a negyedére csökkent ($95,35 \text{ m}^2/\text{g} \rightarrow 27,29 \text{ m}^2/\text{g}$) a többéves állás során, ami szintén a részecskeméret növekedésével magyarázható, a hematité viszont állandó $23 \text{ m}^2/\text{g}$ volt.

2. A montmorillonit lamellák éltöltéseinek pH-függő viselkedésének vizsgálata során kiderült, hogy a növekvő és csökkenő pH irányában meghatározott nettó felületi protontöbbség pH görbék nem voltak reverzibilisek, ennek oka valószínűleg a nem megfelelő mintaelőkészítés, ugyanis a monokationos forma nem tiszta Na-montmorillonit, hanem H/Na-montmorillonit keverék volt. Az 1 M NaCl koncentrációnál, ahol a H^+/Na^+ ioncsere hozzájárulása már elhanyagolható az élhelyek protonálódási/deprotonálódási reakciói mellett, az élek PZC értéke ~6,5 a görbe tengelymetszetéből leolvasható. A nettó protontöbbség értékek egy kissé nagyobbak, mint az irodalmi értékek, aminek oka lehet a már említett H-formából származó többség.

Az amfoter hematit és a magnetit pH-függő felületi töltésének sav-bázis titrálással elvégzett vizsgálatából kiderült, hogy a különböző ionerősségeknél meghatározott nettó felületi protontöbbség pH függvények egy pontban és nulla protontöbbletnél, a PZC pH-jánál

metszik egymást, ami $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 9,4$ a hematit esetében, míg a több éven át savas szuszpenzióban tárolt, részben maghemitté és akagenitté alakult magnetitnél a $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 7$. Mindkét vas-oxid esetén savas tartományban a Fe-OH_2^+ helyek a dominánsak, míg a PZC-nél magasabb pH-kon a Fe-O^- helyek kerülnek túlsúlyba.

A tőzezből kinyert huminsav negatív töltésű a vizsgált pH 3-11 tartományban a savas funkciók csoportok disszociációjának eredményeként. A szerves molekulák negatív töltése növekszik a pH, illetve az ionerősség növelésével. A huminsav teljes aciditása (a nettó felületi protontöbblet abszolút értéke pH~10-en a legnagyobb NaCl koncentrációnál) $\sim 5,4$ mmol/g-nak adódott. A huminsav kalciumionokkal való komplexképződésének vizsgálta azt mutatta, hogy az indifferens kation (Na^+), valamint a Ca^{2+} , mint kétértékű, specifikus ion hatása között különbség van. Minél több Ca^{2+} -t adtam a vizsgálandó rendszerhez, annál nagyobbak voltak a nettó felületi proton többlet értékek, vagyis Ca^{2+} jelenlétében a huminsav molekulák savas funkciók csoportjairól H^+ ionok kerülnek az egyensúlyi vizes fázisba.

3.a Az adszorpciós vizsgálatok során a Na-Mt-on, ill. a különböző vas-oxid tartalmú keverékein adszorbeált HA mennyiségéről megállapítottam, hogy állandó Ca^{2+} koncentrációnál a HA koncentrációját növelve a felületen adszorbeált HA mennyisége nő. A különböző adszorpciós sorozatokban a Ca^{2+} növekvő koncentrációjával lényegesen növekedett a HA adszorpció, azaz minél több Ca^{2+} -t tartalmaztak az egyes sorozatok, annál több huminsav kötődött meg a felületen. A HA kapcsolódásnak több módja is lehetséges: egyrészt negatív töltésű funkciók csoportjaikon keresztül az ioncsere révén a felületre került kalciumionokon keresztül (Ca-hidak) kapcsolódnak a montmorillonit lamellák lapjain, másrészt a lamellák élein lévő Al-OH csoportokhoz, valamint a vas-oxidot tartalmazó szuszpenziókban az Fe-OH helyekhez felületi komplexképződéssel kötődnek. A HA adszorpcióját jelentősen befolyásolja a Ca^{2+} jelenléte. Az izotermák a Ca^{2+} koncentrációjának növelésével az L típusból nagy affinitásúvá (H típus) válnak mind a Na-Mt és a különböző vas-oxid tartalmú kompozitok esetében is. A tiszta montmorillonit esetében a legnagyobb vizsgált Ca^{2+} koncentrációnál (5,5 mM, ami 100 %-a a jelenlévő Na-Mt ioncsere kapacitásának) a felületen egy második réteg HA adszorpciója is bekövetkezik, az első és második réteg közötti Ca-hidakon keresztül a HA nemkötő karboxil csoportjain át. A magnetitet és a hematitot ugyanolyan mennyiségben (1:30 tömeg arány) tartalmazó montmorillonit szuszpenziók adszorpciós izotermái hasonló lefutásúak és az adszorbeált HA mennyiségében alig mutatkozik eltérés, aminek oka lehet a hasonló nagyságú fajlagos felület. Lényeges eltérést a legkisebb kalciumion tartalmú minták mutattak, ugyanis a hematit

tartalmú minta esetében a maximális adszorbeált mennyiség ~0,05 mmol/g, míg a magnetit tartalmú minta csak 0,035 mmol/g mennyiségű huminsavat képes adszorbeálni. Az 50, 75, és a 100% Ca^{2+} tartalmú minták közel azonos mennyiségű HA megkötésére képesek. A csak montmorillonitot tartalmazó mintákhoz képest a vas-oxid tartalmú minták a kisebb Ca^{2+} tartalom (25, 50%) mellett lényegesen több kb. kétszerannyi HA megkötésére képesek, míg a montmorillonit ioncsere kapacitásához viszonyítva 75% Ca^{2+} tartalmú minták még mindig több, viszont a legtöbb (100 %) Ca^{2+} tartalmazó minták már egyértelműen kevesebb HA-t adszorbeáltak. A keverékekben a megnövekedett HA adszorpció oka a HA-k specifikus adszorpciója a vas-oxidok felületén, ami a körülményektől függően 0,2 és 0,6 mmol közötti HA megkötést is jelenhet grammonként. A HA komplexek képződése a felületi Fe-OH helyeken nem függ a Ca^{2+} jelenlététől. A legnagyobb Ca^{2+} koncentrációjú szuszpenziókban viszont kevesebb HA képes adszorbeálódni a keverék adszorbenseken, mint a tiszta montmorillonitot tartalmazó mintában. A keverék adszorbensek HA adszorpciós kapacitásának csökkenése feltehetőleg a vas-oxid nanorészecskék által a montmorillonit lapokon elfoglalt negatív töltésű adszorpciós helyek számának csökkenésével magyarázható, amit alátámaszt az is, hogy a Ca^{2+} ionok adszorpciója átlagosan több, mint 20%-kal csökkent a vas-oxidot tartalmazó adszorbenseken.

3.b. A kalciumionok S/L határfelületi megoszlásának vizsgálata során a szabad Ca^{2+} ionok koncentrációját Ca^{2+} szelektív elektróddal próbáltam meghatározni. Azt tapasztaltam, hogy növekvő mennyiségű HA jelenlétében a bevitt Ca^{2+} koncentráció többszöröse mérhető vissza, azaz a Ca-ISE hamis jelet ad, a szabad Ca^{2+} koncentráció meghatározása HA jelenlétében nem lehetséges. Valószínűleg a HA funkciós csoportjai elektrosztatikus kölcsönhatásba lépnek az elektród membránjával, ez befolyásolja az elektródpotenciált, így zavarja a mérést.

3.c. Az oldatfázisban lévő összes (a szabad és a HA-hoz kötött) Ca^{2+} koncentrációját az egyensúlyi vizes fázisból vett minták EGTA-val való titrálásával határoztam meg. Arra a következtetésre jutottam, hogy a Ca^{2+} koncentrációjának növelésével az adszorbeált Ca^{2+} mennyisége és ezzel párhuzamosan az adszorbeált HA mennyisége is folyamatosan nő. A különböző vas-oxid tartalmú kompozitokon kevesebb Ca^{2+} kötődik meg, feltehetőleg a montmorillonit lamellák lapjain a negatív felületi töltéshelyek (kationcsere helyek) számának csökkenése miatt, melyeket a pozitív töltésű vas-oxid részecskék foglalnak el. Ez a kísérleti tény arra enged következtetni, hogy a pozitív töltésű nanorészecskék képesek versengeni a cserélhető Ca^{2+} kationokkal. A Ca^{2+} és a HA adszorpciója nő a Ca^{2+} tartalom növekedésével,

de különböző mértékben. A Ca^{2+} hozzáadást négyszeresre növelve, az egyre több, közel tízszeres mennyiségű HA adszorpciót eredményez, de csak háromszor akkora Ca^{2+} adszorpciót jelent. A legkisebb mennyiségű Ca^{2+} hozzáadására, a Ca^{2+} ~90 %-a a felületen kötődik meg, a növekvő Ca^{2+} koncentrációval viszont csökken a felületen való felhalmozódás aránya.

3.d. A Ca^{2+} tartalmú adszorpciós sorozatokban a megkötődés során a kémiai nem egységes huminsav frakcionálódása bekövetkezik. A különböző mennyiségű Ca^{2+} és azonos mennyiségű HA-t tartalmazó minták egyensúlyi felülúszóinak spektrális paraméterei, a SUVA_{254} (a minták aromaticitására utaló tényező), E_3/E_4 valamint az E_4/E_6 értékei (melyek a HA humifikációjának mértékével és a molekulatömegével változnak) az adszorpció során növekedtek ami arra utal, hogy a nagyobb, kevésbé aromás frakciók kötődtek meg az adszorpció során.

4. Vizsgáltam a Na-Mt részecskék töltésállapotának változását a HA, ill. a Ca^{2+} koncentrációjának növelésével, a HA és Ca^{2+} együttes hatását (1-1 sorozaton belül állandó Ca^{2+} koncentráció mellett) valamint a vas-oxidok pH-függő töltésállapotát és a töltésváltozást HA, valamint HA és Ca^{2+} együttes hozzáadása mellett zéta-potenciál mérésével. Az irodalommal egyezésben a montmorillonit zéta-potenciál értéke negatívnak adódott, majd HA hozzáadásával az értékek még negatívabbak lettek a lamellák élein megkötődő HA negatív töltései miatt. Ca^{2+} jelenlétében a kationok pozitív töltései miatt a potenciál értékek a kisebb negatív értékek felé tolódtak el, de a részecskék töltés előjele nem változott és a lamellák áttöltése nem következett be. Az összetett (Na-Mt/ Ca^{2+} /HA) rendszer zéta-potenciál értékei jelentős változást nem mutattak. A vas-oxid részecskék pH-függő töltésállapota amfoter jellegüknek megfelelően bizonyult, az időközben maghemitté alakult magnetit minta izoelektromos pontja (IEP) ~7,4, míg a hematit részecskék pH_{IEP} ~9,6 volt. A magnetit és a hematit zéta-potenciálja a talajviszonyoknak megfelelő pH~6,5 értéken és az alkalmazott 10 mM NaCl koncentrációnál pozitív érték, mely már kis mennyiségű HA hozzáadására negatívvá válik, mivel a HA mennyiségének növekedésével részlegesen, majd teljesen beborítódnak a vas-oxid részecskék, ennek megfelelően a vas-oxidok pozitív töltéseit semlegesítik, majd áttöltik a részecskék felületét. Ca^{2+} jelenlétében pedig, hasonlóan a Na-Mt-hoz, csökkenő negatív potenciál értékeket mértem a vizsgált rendszerekben.

5.a A viszonylag tömény Na-montmorillonit, valamint 24:1 arányban hematitot vagy magnetitet tartalmazó keverék szuszpenziók reológiai vizsgálatai azt mutatták, hogy a Na-montmorillonit lamellái laza szerkezetű kártyavár struktúrát képeznek a ~6,5 pH értéken, 6,6

mM NaCl mellett. Ezen körülmények mellett a lapok töltésével ellentétes töltésű vas-oxid részecskéken keresztül kötéspontok létesülnek, így még ilyen kis mennyiségben is növelik a lamella hálózat nyírással szembeni ellenállását. Ez a lapok negatív és az élek, valamint a vas-oxid részecskék pozitív töltéseinek elektrosztatikus vonzása következtében kialakuló aggregált szerkezet a HA koncentrációját növelve szétesik a funkciós csoportok egyre több az éleken lévő Al-OH és a vas-oxidok felületi Fe-OH helyeit elfoglaló kapcsolódása miatt. A Ca^{2+} koncentrációját növelve a szerkezet egyre erősebb lesz a negatív felületi töltésű agyaglamellák Ca^{2+} által történő összekapcsolása miatt. A Ca^{2+} koncentráció növelésével a folyásgörbék jellege változik, a folyáshatár nélküli szerkezeti viszkózus rendszerből az egyre nagyobb folyáshatárral és tixotróp folyással bíró, pszeudoplasztikus rendszerek alakultak ki. A 6,67 mM illetve 13,3 mM Ca^{2+} koncentrációjú szuszpenziók esetében a tixotróp részecskeháló a Ca^{2+} tartalomtól függően, a nagyobb mennyiségű HA hatására fokozatosan összeomlik. A tiszta és a kis mennyiségű vas-oxidot tartalmazó montmorillonit szuszpenziók Ca^{2+} és HA koncentrációtól függő folyási viselkedésében lényeges eltérés nem volt tapasztalható.

5.b Kísérlet sorozatokban, melyekben a HA mennyisége a talajokban előforduló szervesanyag tartalommal (~5 %) megegyező mennyiségű, illetve ennek tized része volt, azt tapasztaltam mindkét esetben (magnetit, hematit jelenlétében és anélkül is) hogy az eredeti részecske térháló HA hatására összeomlik, majd Ca^{2+} hozzáadásával, a szervesanyag mennyiségétől függően optimalizálva visszaépíthető a deformációnak ellenálló szerkezet, sőt jelentősen megerősíthető, 4-5-szörös folyáshatár növekedés érhető el főleg a nagyobb szervesanyagtartalmú szuszpenziók esetén megfelelő mennyiségű kalciumsó hozzáadással. A megfelelő mennyiség megbecsülhető a töltéssel rendelkező részecskék anyagmennyiségének töltésegyenleg mérlege alapján. A modell szuszpenziókra számítva 26,25 mmol negatív töltés származik a 25 g/kg mennyiségű montmorillonittól (CEC: 1,05 mmol/g) és 1,51 ill. 15,1 mmol negatív töltés a HA savas funkciós csoportjaitól, ez eredményezi a 27,76 ill. 41,35 mmol negatív töltést a HA-ban szegény ill. gazdag szuszpenziókban. Ezek a negatív töltések Ca^{2+} hozzáadásával semlegesíthetők. Az áttöltéshez szükséges Ca^{2+} mennyisége pedig 0,0139 ill. 0,0207 M, míg a vas-oxidokat tartalmazó szuszpenziókban ez az érték kissé alacsonyabb a pozitív Fe-OH_2^+ (0,03 mM) felületi töltéshelyek jelenléte miatt. A részecskék által hordozott töltésmérleg alapján az agyagásvány szuszpenziókban változó HA tartalomnál megbecsülhető a megfelelő szilárdság eléréséhez szükséges Ca^{2+} mennyisége. Ez az elv hasznos lehet az agyagásvány szuszpenziók folyási tulajdonságainak becslése, valamint összetett rendszerekben a kölcsönhatások természetének megkülönböztetése során.

Summary

The interfacial and colloidal interactions and their relationship were studied in model systems containing the soil constituents montmorillonite, humic acid, iron oxides (magnetite, hematite) and calcium, which have a definite role in the formation of soil structure. Synthesized and/or purified materials were used in soil relevant composition to try to get better understanding of the processes in soils such as structural degradation and possible improvement.

The results will be summarized as follows:

1. The synthetic iron-oxide particles were prepared by alkaline hydrolysis of iron(II)- and iron(III)-salts and acidic hydrolysis of iron(III)-salt to get magnetite and hematite, respectively. The size of synthetic nanoparticles was tested by transmission electron microscopy (TEM). The average sizes calculated from TEM size distribution functions were ~8 and ~23 nm for magnetite and hematite, respectively. The qualitative characterization, first of all the X-ray diffraction (XRD) proved that magnetite and hematite crystals formed, however, the solid phase transformation of magnetite took place during longer storage, maghemite and akagenite shell on magnetic core formed, as well as a slight increase in particle size was observed after storage for 6 years. The recrystallization resulted in a significant decrease in the specific surface area of the aged sample. The specific surface area of aged magnetite was about fourth part ($\sim 27 \text{ m}^2/\text{g}$) of the fresh sample ($95,35 \text{ m}^2/\text{g}$). This parameter of hematite was even smaller ($23 \text{ m}^2/\text{g}$) in line with the greater size of particles.

2. The pH-dependent charge state of montmorillonite lamellae was investigated by means of acid-base titration method. The net proton surface excess curves determined in the direction of increasing and decreasing pH were not reversible, presumably because of improper sample preparation, since monocationic Na-form has failed, montmorillonite suspension contained not only Na-montmorillonite but also H/Na-montmorillonite. The $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 6,5$ of edges can be estimated directly from net proton surface excess vs. pH curve measured at 1 M NaCl concentration, where exchange of H^+/Na^+ ions is negligible in comparison with the protonation and deprotonation reactions of edge sites (Al-OH). Values of net proton surface excess are slightly larger than in the literature probably due to the excess protons from H-form.

In aqueous medium, magnetite and hematite behave themselves as amphoteric solid developing charges in the protonation and deprotonation reactions on Fe-OH surface sites

Their surface charge formation was measured by potentiometric acid-base titration. The experimental net proton surface excess vs. pH functions belonging to different ionic strengths intersect at the pH of PZC (point of zero charge), which is $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 9,4$ and ~ 7 for hematite and magnetite. The surface sites Fe-OH_2^+ are dominant, so particles of both kinds of iron oxide are positively charged in acidic region, while more negative sites (Fe-O^-) exist on the surface of particles at pHs above PZC.

Humic acid (HA) obtained from peat is negatively charged over the range of pH 3-11 due to the dissociation of acidic (mainly carboxylic and phenolic hydroxyl) groups. The dissociation of humic macroions is enhanced by increasing pH and addition of electrolytes. The total acidity of humic acid (the value of the net proton excess at pH ~ 10 and 0,5 M NaCl) was 5,4 mmol/g. The interaction of humic acid with Ca^{2+} ions was studied by potentiometric titration as well. This investigation showed a difference between the effect of indifferent ion (Na^+) and Ca^{2+} as divalent specific ion. The more the Ca^{2+} loading to the HA solution the more the net proton surface excess measured, that is H^+ ions from acidic functional groups of humic acid was released in the presence of Ca^{2+} ions.

3.a Adsorption of humic acid and calcium ions on Na-montmorillonite and on the mixture of Na-montmorillonite and iron-oxides (magnetite and hematite) showed that the amount of adsorbed HA increases with increasing HA concentration at constant Ca^{2+} concentration. The adsorbed HA amounts increased significantly in the adsorption series measured at different Ca loadings, that is the increasing Ca^{2+} content resulted in enhanced HA adsorption over the range studied here. It can be concluded that the presence of Ca^{2+} has essential influence on the adsorption of HA. HA can be bound through Ca-bridges between its acidic, mainly carboxylic groups and lamellae of montmorillonite. The permanent negative charges on the face of montmorillonite lamellae provide the sites for cation exchange, where Ca^{2+} ions can be bound and pH-dependent charges can develop on the amphoteric sites, mainly Al-OH groups at edges. Humate polyanions are bound on the one hand through Ca-bridges and on the other hand by surface complexation on Al-OH sites of montmorillonite and on Fe-OH sites, too in mixed suspensions containing iron-oxides. The shape of the adsorption isotherms was of L-type except those with the highest Ca content, which showed high affinity character (H-type) at the beginning. In the case of the samples containing only montmorillonite the specific enhancing effect of Ca^{2+} became characteristic only at the highest Ca loadings (5,5 mM, which is 100 % of CEC of montmorillonite), where enough Ca^{2+} was present to form binding sites for HA even in the second layer of adsorption on montmorillonite surface. The

adsorption isotherms measured in suspensions, which contained magnetite and hematite, were similar and the amounts of adsorbed HA were not significantly different due to the similar specific surface area of the iron oxides. The largest difference in the adsorbed amount of HA ($\sim 0,05$ mmol/g in the case of hematite and $0,035$ mmol/g for magnetite) was observed in samples containing the smallest ($1,3$ mM) Ca^{2+} . The samples with greater 50, 75, and 100% Ca^{2+} contents were able to bind almost the same amount of HA. The mixed adsorbents both the Na-montmorillonite/hematite and the Na-montmorillonite/magnetite adsorbed double amount of HA compared with the samples containing only montmorillonite at lower Ca^{2+} (25, 50%) loadings, the difference between HA adsorption was already smaller at 75% Ca^{2+} , and slightly less HA was adsorbed on the mixed adsorbents at the highest (100 %) Ca^{2+} content. The formation of HA complexes on Fe-OH sites does not depend on the presence of Ca^{2+} . The reason of decreasing capacity of HA adsorption presumably is the competition between positively charged iron oxide nanoparticles and Ca^{2+} ions for cation exchange sites on the face of montmorillonite lamellae. It is supported by the fact that the adsorbed amount of Ca^{2+} ions is about 20 % smaller in the samples containing iron-oxides than that in pure montmorillonite suspensions.

3.b. The amount of free Ca^{2+} was attempted to measure by using a Ca-ion selective electrode (ISE) directly in the suspensions after adsorption. The measured concentration values were false in all samples, since the amounts were mostly above the initial Ca^{2+} concentrations, especially at greater HA concentrations. The ISE method is not applicable for the determination of free Ca^{2+} ion in the presence of HA, because of its probable chemical interference with the ISE membrane. Titration with EGTA could be only used to get reliable Ca^{2+} concentrations, which include both free Ca^{2+} ion and Ca^{2+} in soluble complexes.

3.c. The distribution of calcium between the interfacial layer and aqueous phase was investigated. The total Ca^{2+} concentration was measured in the equilibrium solution phase by means of complexant EGTA forming 1:1 chelate with Ca^{2+} , which is more stable than the Ca-humate complex. It can be concluded that the adsorption of both calcium and HA increases gradually with increasing Ca^{2+} content, but to different degrees. Less amount of Ca^{2+} is adsorbed on the mixed adsorbents (Na-montmorillonite/hematite and Na-montmorillonite/magnetite) than on pure Na-montmorillonite supposedly due to the reduction of the number of cations exchange sites, since these negative surface places on montmorillonite lamellae are occupied in part by iron oxide nanoparticles carrying positive charges at $\text{pH} \sim 6,5$. The fourfold increase in Ca loading resulted in more than ten times

increase in HA adsorption, but Ca^{2+} adsorption was only three times greater. At the lowest Ca loading, ~90 % of the Ca^{2+} ions were accumulated in the solid phase, however, the ratio of Ca^{2+} interfacial distribution decreased with increasing Ca^{2+} concentration.

3.d. The adsorptive fractionation of HA was tested in adsorption series containing Ca^{2+} . The values of the specific adsorption SUVA_{254} (in connection with the aromaticity of HA samples), E_3/E_4 and E_4/E_6 ratios (having inverse relationship with the humification degree and size of molecules) were calculated from the spectra of the supernatants and compared with that of HA solutions having similar ionic composition. The spectral parameters were higher in the Ca-rich supernatants, so the less aromatic and larger fractions were bound to both pure montmorillonite and its mixture with hematite and magnetite particles.

4. The zeta-potential was determined to characterize particle charge state in the binary (Ca^{2+}/HA , $\text{Ca}^{2+}/\text{montmorillonite}$ and $\text{HA}/\text{montmorillonite}$) and ternary ($\text{Ca}^{2+}/\text{HA}/\text{montmorillonite}$) systems of clay, and the pH-dependence of hematite and magnetite, as well as the effect of HA and Ca^{2+} addition were also measured. The dominance of permanent negative charges on montmorillonite and the presence of dissociated acidic groups of HA particles were obvious from the negative values observed over the whole range of Ca^{2+} concentration. There is an increase in zeta-potential, especially significant for HA due to the reaction with Ca^{2+} , however calcium addition cannot induce the zeta-potential reversal of these highly charged particles, even if applied in great excess. The zeta potential values of ternary (Na-Mt/ Ca^{2+}/HA) system did not show significant change. The pH-dependent charge state of iron-oxides was typical of the amphoteric surfaces. The sign of particle charge altered at the pH of isoelectric point (IEP) identified at $\text{pH}_{\text{IEP}} \sim 7$ and $\sim 9,6$ for the magnetite and hematite particles, respectively. Zeta-potential of magnetite and hematite were positive at $\text{pH} \sim 6,5$ and 10 mM NaCl concentration, which became negative called as zeta-potential reversal even at low HA loading, because the increasing amount of HA was able to cover iron-oxide particles first in part neutralizing the positive charges on the surface of iron-oxides, then completely overcharging their surface. In the presence of Ca^{2+} , only negative potential values were measured in systems containing HA covered iron oxide particles similarly to the Na-montmorillonite suspensions.

5.a The rheological investigation of relative dense suspensions of Na-montmorillonite and also the mixtures containing either hematite or magnetite, too in the ratio 24:1 showed that the lamellae of montmorillonite can form loose network at $\text{pH} \sim 6,5$ and 6,6 mM NaCl due to the electrostatic attraction between negatively charged faces and positively charged edges and

oxide particles. The network forming in the mixed montmorillonite and iron oxides suspensions is stronger. This aggregated structure can not form above a given HA concentration because the Al-OH sites at edges and Fe-OH sites on iron oxide surface are completely covered by HA functional groups. Calcium addition, even the smallest amount causes an obvious change in flow behavior. With increasing Ca loading, a definite plastic character and smaller then larger thixotropic loops appear. A strong attractive gel can form at the greater Ca^{2+} loadings. The semi-solid particle network formed in suspensions containing 6,67 mM and 13,3 mM Ca^{2+} can break down by increasing HA loading, the liquefying effect of HA depends on the concentration of Ca^{2+} ions. There was no essential difference between the behavior of pure montmorillonite suspension and its mixture with iron oxides.

5.b I tried to model soil conditions studying suspensions with the composition of the colloid fraction of organic-rich and organic-poor soils, so two series of montmorillonite suspensions containing 15,1 and 1,51 mmol/dm³ HA were studied at different Ca loadings. It was observed both in presence of iron-oxides (either magnetite or hematite) and in their absence that dispersing effect of organic matter, here HA, can be eliminated with Ca addition in appropriate amounts. In general, the greater the organic matter content, the larger the Ca loading expected. A significant strengthening of the clay particle network can be reached at higher organic matter content, if enough Ca is also present, first to bind the organic anions to the clay surface and then to bridge the organic matter coated clay plates. To estimate how much is enough, it is worth taking into account the charge holding species, the negative charges of montmorillonite and the acidic groups in HA, which should be neutralized by Ca^{2+} . The charge balance in our model suspensions was calculated: 26,25 mmol negative sites from 25 g/kg montmorillonite (CEC: 1,05 mmol/g) plus either 1,51 and 15,1 mmol acidic groups of HA results in 27,76 and 41,35 mmol negative charges in HA-poor and rich suspensions. These negative charges were neutralized gradually by increasing Ca^{2+} loading. Charge balance in suspensions should reverse from negative to positive excess at 0,0139 and 0,0207 M Ca^{2+} , while this value is slightly smaller in iron-oxide containing systems because of the presence of positive surface sites Fe-OH_2^+ (0.03 mM). It is worth taking into account the balance of oppositely charged species in clay suspensions with variable organic matter content to estimate an optimal Ca loading for their significant solidification. It is supposed that this charge balance concept may be useful for predicting the strengthening of clay suspensions and to differentiate the nature of interactions.

Irodalomjegyzék

- Abend S, Lagaly G**, 2000 *Applied Clay Sci.* 16 201-227
- Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R L, MacCarthy P**, 1985 *Humic Substances in Soil Sediment and Water Interscience* New York
- Akbour R A, Douch J, Hamdani M, Schmitz P**, 2002 *J. Coll. Int. Sci.* 253 1-8
- Arias M, Barral M T, Mejuto J C**, 2002 *Chemosphere* 48 1081-1088
- Artinger R, Buckau G, Geyer S, Fritz P, Wolf M, Kim J I**, 2000 *Geochem.* 15 25 97-116
- Atkins P W**, 1992 *Fizikai kémia II.*, Bp
- Baranciková G, Senesi N, Brunetti G**, 1997 *Geoderma* 78 251-266
- Barnes H A, Hutton J F, Walters K**, 1989 *An Introduction to Rheology* Elsevier Amsterdam
- Benedetti M, Milne C J, Kinniburgh D G, Riemsdijk W H, Kopal L K**, 1995 *Environ. Sci. Technol.* 29 446-457
- Buffle J**, 1988 *Complexation Reactions in Aquatic systems: An analytical Approach* Wiley New York
- Bohn H, McNeal B L, O'Connor G A**, 1985 *Talajkémia Mezőgazdasági – Gondolat Kiadó, Budapest*
- Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M. (eds.)** (1978) *Soil Chemistry A. Basic Elements.* Elsevier, Amsterdam
- Brandenburg U, Lagaly G**, 1998 *Applied Clay Sci.* 3 263-279
- McBride M B**, 1994 *Environ. Chem. of Soils* Oxford University Press
- Bronick C J, Lal R**, 2005 *Geoderma* 124 3-22
- Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E**, 1994 *Environ. Sci. and Technol.* 28, 1824-1858
- Choi J**, 2006 *Chemosphere* 63 1824-1834
- Chorover J, Zhang J, Amistadi M K, Buffle J**, 1997 *Clays and Clay Minerals* 45 690
- Cornell R M, Schwertmann U**, 1996 *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* Weinheim Germany
- Dixon J B, Schulze D G, (Eds.)**, 2002 *Soil Mineralogy with Environmental Applications* SSSA Madison Wisconsin USA
- Durán D J, Ramos-Tejada M M, Arroyo F J, and Caballero G**, 2000 *J. Coll. Int. Sci.* 229 107-117
- Elimelech M, Gregory J, Xand J, Williams R A**, 1995 *Particle deposition and aggregation* Butterworth-Heinemann Oxford Chap. 3.
- Erdemoglu M, Sarikaya M**, 2006 *J. Coll. Int. Sci.* 300 795-804
- D.H. Everett**, 1988 *Basic Principles of Coll. Sci.* RSC, London
- Feng X, Simpson A J, Simpson M J**, 2005 *Org. Geochem.* 36 1553-1566
- Filep Gy**, 1988 *Talajkémia Akadémiai kiadó Bp*
- Firth B A, Hunter R J**, 1976 *J. Coll. Int. Sci.* 57 248-275
- Garcell L, Morales M P, Vergés M A, Tartaj P, Serna C J**, 1998 *J. Coll. Int. Sci.* 205 470-475
- Gaviria J P, Bohé A, Pasquevich A, Pasquevich D M**, 2007 *Physica* 13 198-201
- Gibb A W M, Koopal L K**, 1990 *J. Coll. Int. Sci.* 134 122-138
- Gu B, Mehlhorn T L, Liang L, McCarthy J F**, 1996^a *Geo. et Cosmochim. Acta* 60 11 1943-1950
- Gu B, Mehlhorn T L, Liang L, McCarthy J F**, 1996^b *Geo. et Cosmochim. Acta* 60 16 2977-2992
- Grim R E, Güven N**, 1978 *Developments in Sediment.*, 24. Amsterdam
- www.hach.com**, method 8030, Calcium and Magnesium, Calmagite Colorimetric Method
- Hayes M H B, MacCarthy P, Malcolm R L, Swift R S (eds)**, 1989 *Humic Substances II., In Search of Structure*, England
- Hesleitner P, Babic D, Kallay N, Matijevic E**, 1987 *Langmuir* 3 815-820
- Hiemstra T, de Witt J C M, van Riemsdijk W H**, 1989 *J. Coll. Int. Sci.* 133 105-116
- Hizal J, Apak R**, 2006 *J. Coll. Int. Sci.* 295 1-13
- Hunter R J**, 1989 *Found. of Coll. Sci. I.* Oxford University Press London
- Hur J, Schlautman M A**, 2003 *J. Coll. Int. Sci.* 264 313-321
- Illés E, Tombácz E**, 2003 *Coll. Surf. A* 230 1-3 99-109
- James R O, Parks G A, in E. Matijevic (ed.)**, 1982 *Surf. Coll. Sci.* 12. Plenum, New York Ch.2.
- Jarlbring M, Gunneriusson L, Hussmann B, Forsling W**, 2005 *J. Coll. Int. Sci.* 285 212-217
- Jones M N, Bryan N D**, 1998 *Adv. in Coll. Int. Sci.* 78 1-48

Jonhston C F, Tombácz E, 2002 in J.B. Dixon and D.G. Schulze (eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications SSSA Medison Wisconsin USA Ch.2.

Kaiser K, Guggenberger G, 2000 Org. Geochem. 31 711-725

Katsumata H, Kaneco S, Matsuno R, 2003 Chemosphere 52 909-915

Korbutowicz M K, Nowak K M, Winnicki T, 1999 Desalination 126 179-185

Korshin G, Li Croue C J, Li C W, Benjamin M M, 1999 Comprehensive study of UV absorption and fluorescence spectra of Suwanne River NOM fractions, in Understanding Humic Substances (ad. G.Davies and E.Ghabbour) RSC Pp. 147-156

de Kretser R G, Scales P J, Boger D V, 1998 Coll. Surf. A. 137 307-318

Kretzschmar R, Sticher H, 1998 Phys. Chem. Earth 23 133-139

Kretzschmar R, Holthoff H, Sticher H, 1998 J. Coll. Int. Sci. 202 95-103

Legodi M A, D. de Waal, 2007 Dyes and Pigments 74 161-168

Li X Z, Fan C M, Sun Y P, 2002 Chemosphere 48 453-460

Libor Zs, 1999 Diplomamunka SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Liu A, Gonzalez R D, 1999 J. Coll. Int. Sci. 218 225-232

Liu A, Gonzalez R D, 2000 Langmuir 16 3902-3909

Liu H, Wei Y, Sun Y, and Wei W, 2005 Coll. Surf. A 252 201-205

Lövgren P F L, Sjöberg S, 1989 Dep. Inorg. Chem. 23 327-332

Luckham, Rossi S, 1999 Adv. In Coll. Int. Sci. 82 43-92

Lyklema J, 1991 Pure Appl. Chem. 63 895

McBride M B, 1994 Environ. Chem. of Soils Oxford University Press

MacCarthy P, Rice J A, in Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R L, MacCarthy P (eds.) 1985 Humic Substances in Soil, Sediment and Water, Interscience, New York

Magnacca G, Cerrato G, Morterra C, Signoretto M, Somma F, P F, 2003 Chem. Mat. 15, 675-687

Marmier N, Delisée A, Fromage F, 1999 J. Coll. Int. Sci. 211 54

Martyniuk H, Wieckowska J, 2003 Fuel Proc. Technol. 84 23-26

Missina T, Adell A, 2000 J. Coll. Int. Sci. 230 150-156

Mózes Gy, Vámos E, 1968 Reológia és reometria Műszaki Könyvkiadó Bp

Nemecz E, 1973 Agyagásványok szerkezete Akadémiai kiadó Bp.

Newman A C D, Hayes M H B, 1990 Some properties of clays and of other soil colloids and their influences on soils. Ch.2. In: Soil colloids and their associations in aggregates. (De Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A. eds.) Plenum New York

Nyergesné Illés E, 2005 Doktori (Ph.D.) értekezés SZTE Kolloidkémiai Tanszék

Obreza T A, Welb R G, Biggs R H, 1989 <http://www.liveearth.com/articles/art4.htm>

O'Brien R W, White L R, 1978 J. Chem. Soc. Faraday II 74 1607-1626

van Olphen H, 1963 An introduction to clay colloid chemistry, Interscience, New York

Patzkó Á, (szerk.) 1996 Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok JATEPress Szeged

Patzkó Á, 1998 A kolloidika alapjai Phare Program HU-94-05 Szeged

Patzkó Á, 2003 A talaj Környezeti kémia tárgyhoz összeállított jegyzet SZTE Szeged

Penners N H G, Koopal L K, Lyklema J, 1986 Coll. Surf. 21 457-468

Puebla R A A, Garrido J J, 2005 Chemosphere 59 659-667

Prado A G S, Airoidi C, 2003 Thermochemica Acta 405 287-292

Rakonczai J, 2004 Globális környezeti problémák

Ramos-Tejada M M, Arroyo F J, Perea R and Durán J D G, 2001 J. Coll. Int. Sci. 235 251-259

Ramos-Tejada M M, Ontiveros A, Viota J L, Durán J D G, 2003 J. Coll Int. Sci. 268 85-95

Ramos-Tejada M M, Ontiveros A, Plaza R C, Delgado A V, Durán J D G, 2003 Rheol. Acta 42 148-157

Ramos-Tejada M M, de Vicente J, Ontiveros A, Durán J D G, 2001 J. Rheology 45 1159-1172 13

Rice J R and MacCarthy P, 1991 Org. Geochem. 17. 635-648

Rossi S, Luckham P F, Tadros Th F, 2002 Coll. Surf. A 201 85-100

Saada A, Breeze D, Crouzet C, Cornu S, Baranger P, 2003 Chemosphere 51 757-763

Schnitzer M in Schnitzer M H An S U (eds) 1978 Soil Organic Matter Elsevier Amsterdam

Schulten H R and Schnitzer M, 1995 Naturwissenschaften 82 487

Shaw D J, 1986 Introduction to Coll. and Surf. Chemistry Butterworths London

Sposito G, 1992 The Surface Chemistry of Soils Oxford University Press New York

Stefanovits P, 1975 Talajtan Mezőgazdasági kiadó Bp.
Sondi I, Biscan J, Pravdic V, 1996 J. Coll. Int. Sci. 178 514-522
Schnitzer M, Khan S U 1972 Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker New York
Schudel M, Behrens S H, Holthoff F, Kretzschmar R, B M, 1997 J. Coll. Int. Sci. 196 241-253
Sun Z, Su F, Forsling W, Samskog P, 1998 J. Coll. Int. Sci. 197 151
Specht C H, Kumke M U, Frimmel F H, 2000 Water Reserch 34 4063-4069
Swift R S, in Sparks D L 1996 (eds) Methods of soil analysis Part 3. Chemical methods SSSA Medison WI 1018
Szántó F, 1995 A kolloidkémia alapjai JATEPress Szeged
Tarchitzky J, Chen Y, 2002 Soil Sci. Soc. Am. J. 66 406-412
Tipping E, 2005 Cation binding by humic substances Cambridge environmental chemistry series 12 Cambridge Univ. Press
Theng B K G, 1979 Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes Developments in Soil Sci. 9 Elsevier Amsterdam
Tombácz E, Gilde M and Szántó F, 1984 Acta Phys. Chem. 30 (3-4) 113-192
Tombácz E, Gilde M, Ábrahám I, Szántó F, 1988a Applied Clay Sci. 3 31-52
Tombácz E, Gilde M, Ábrahám I, Szántó F, 1988b In: Materials Science Forum 25-26
Tombácz E, Balázs J, Lakatos J, Szántó F, 1989 Colloid Polym. Sci. 267 1016-1025
Tombácz E, Ábrahám I, Gilde M and Szántó F, 1990 Coll. Surf. Chem. 49 71-78
Tombácz E, Gilde M, Ábrahám I, Szántó F, 1990 Applied Clay Sci. 5 101-112
Tombácz E, Ábrahám I, Szántó F, 1990b Applied Clay Sci. 5 265-270
Tombácz E, 1999 Soil Science 164 814-824
Tombácz E, Rice J A, 1999 Understanding Humic Subst. Adv. methods Prop. and Applic. pp. 69-77
Tombácz E, Filipcsei G, M. Szekeres, Z. Gingl, 1999 Coll. Surf. A 151 233-244
Tombácz E, Dobos Á, Szekeres M, Narres H D, Klumpp E, Dékány I, 2000a Colloid Polym. Sci. 278 337-345
Tombácz E, Csanaky Cs, Illés E, 2001 Colloid Polym Sci. 279 484-492
Tombácz E, 2002 Magyar Kémiai Folyóirat 58 7 306-313
Tombácz E, 2002 in J. Tóth Ads. Theory, Modeling and Analysis Marcel Dekker New York Ch 12
Tombácz E, 2003 Talajreleváns határfelületi és kolloid kölcsönhatások MTA Doktori ért. Szeged
Tombácz E, in Barany S (ed.), 2003 Role of Interfaces in Environmental Protection, 397-424 (Czarnecki, J. ed.) Trans. Tech. Publ. Switzerland pp 505-508
Tombácz E, Libor Zs, Illés E, Majzik A, Klumpp E, 2004 Org. Geochem. 35 257-267
Tombácz E, Nyilas T, Libor Zs, Csanaki Cs, 2004 Colloid Polym. Sci. 125 206-215
Tombácz E, Szekeres M, 2004 Applied Clay Sci. 27 1-2 75-94
Tombácz E, Majzik A, Horvát Zs, Illés E, 2006 Romanian Reports in Physics 58 281-286
Tombácz E, Illés E, Majzik A, Hajdú A, Rideg N, Szekeres M, 2007 Croatica Chem. A 80 503-515
Wall N A, Choppin G R, 2003 Applied Geochem. 18 1573-1582
Yoon S H, Lee C H, Kim K J, Fane A G, 1998 Water Research 32 2180-2186
ZetaSizer 4 User's Manual, Malvern Instr. Ltd, UK
Zheng W, Gao F, Gu H, 2005 J. Magnetism and Magnetic Materials 288 403-410
Zhou P, Yan H, Gu B, 2005 Chemosphere 58 1327-1337

Az értekezés témájában megjelent tudományos közlemények

Folyóiratban:

1. E. Tombácz, Zs. Libor, E. Illés, **A. Majzik** and E. Klumpp: The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clays mineral and iron oxide particles, *Org. Geochem.* 35: 257-267 (2004) IF₂₀₀₄: **1,896**
2. E. Tombácz, **A. Majzik**, Zs. Horváth, E. Illés: Magnetite in aqueous medium: coating its surface and coated with it, *Romanian Reports in Physics*, 58(3): 281-286 (2006)
3. **A. Majzik**, E. Tombácz: Interactions between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: adsorption and complexation, *Organic Geochem.* 38: 1319-1329 (2007) IF₂₀₀₆: **2,331**
4. **A. Majzik**, E. Tombácz: Interactions between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions II. Colloidal interactions: charge state, dispersing and/or aggregation of particles in suspensions, *Organic Geochem.* 38: 1330-1340 (2007) IF₂₀₀₆: **2,331**
5. E. Tombácz, E. Illés, **A. Majzik**, A. Hajdú, M. Szekeres, Ageing in inorganic nanoworld: an example for magnetite nanoparticles in aqueous medium, *Croatia Chemica Acta*, 80: 503-515 (2007) IF₂₀₀₆: **0,778**
6. E. Tombácz, D. Bica, A. Hajdú, E. Illés, **A. Majzik**, L. Vékás: Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application, *Journal of Physics - Condensed Matter (submitted)* IF₂₀₀₆: **2,038**

Gyűjteményes kötetben:

Proceedings

1. E. Tombácz, E. Illés, **A. Majzik**: *Humic acid adsorption on oxides: a meaningful comparison of data* In: Humic Substances and Soil and Water Environment (Eds. L. Martino-Neto et al.) Proc. 12th International Conference of International Humic Substances Society, Embrapa, Sao Pedro, Sao Paulo, Brazil, 2004. pp. 52-54.
2. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Elastic network of lamellar particles formation and rheological characterization*, Rheofuture Conference, July 1-2, Karlsruhe, Germany, 2004, <http://www.rheofuture.de/papers2004/index.htm>
3. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Joint effect of humic acids and calcium ions on particle interactions in composite aqueous suspensions of clay and iron oxides*, poster, lecture in 3 min, Proc. 13th International Conference of International Humic Substances Society, July 30-Aug 4, Karlsruhe, Germany, 2006. pp. 705-708.

Abstracts

4. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Elastic network of lamellar particles formation and rheological characterization*, poster, 2nd Mid-European Clay Conference, Sept 20-25, 2004. Miskolc, Hungary, Acta Mineralogica-Petrographica Abstract Series 4, Szeged, 2004. p.70.
5. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Interfacial and colloidal interactions in soil modeling complex systems*, lecture, The VIIIth International Symposium Romania – Serbia – Hungary, May 11-12, 2006. Temesvar, Romania, Abstracts, Temesvar, 2006. p. 53.
6. E. Tombácz, **A. Majzik**, Zs. Czibulya, K. Kovács: *Particle network formation in soils: is there aggregating or dispersing effect of humic substances?* IAP 2006, IV International Conference on Interfaces Against Pollution, June 4-7, 2006. Granada, Spain, Book of Abstracts, p.36-37.
7. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Dispersing and aggregating effect of humic acids and calcium ions in mixed suspensions of montmorillonite and hematite*, poster, 20th ECIS and 18th ECIC, Sept. 17-22, 2006. Budapest, Hungary, Book of Abstracts, p.419.
8. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Dispersing/aggregating effect of humic acids and calcium ions in mixed suspensions of montmorillonite and hematite*, 13th Symposium on Analytical and Environmental Problems, September 25, 2006. Szeged, Hungary
9. E. Tombácz, D. Bica, A. Hajdú, E. Illés, **A. Majzik**, L.Vékás: *Surfactant double layer stabilized magnetic nanofluids for biomedical application*, 11th International Conference on Magnetic Fluids ICMF 11, July 23-27, 2007. Košice, Slovakia

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó gyűjteményes kötetben megjelent angol és magyar nyelvű tudományos közlemények:

10. **A. Majzik**, E. Tombácz: *ZnO/Zn(OH)₂ composites on synthetic layer silicate support*, 9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, Balatonfüred, Hungary, (PORANAL 2004), Sept 5-7, 2004. Balatonfüred, Abstracts p. 80-81.
11. **Majzik A.**, Tombácz E.: *Új típusú fluoreszcens látványkozmetikumok formálása*, XXVI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Április 14-16, 2003. Budapest ELTE, Program és összefoglalók, p. 109.
12. **Majzik A.**, Tombácz E.: *Szintetikus rétegszilikát hordozóra vitt ZnO/Zn(OH)₂ kompozitok*, XXVII. Kémiai Előadói napok, Október 24-25, 2004. Szeged, Program és előadás-összefoglalók, p. 147.
13. **A. Majzik**, E. Tombácz: *Photocatalytic effect of ZnO/Zn(OH)₂ composites on organic dirt from urban air*, 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research, Hungary-Roumania-Serbia and Montenegro (ISIRR-8), 19-21 April, 2005. Szeged, Hungary, EEP08 presentation on CD of ISIRR-8

Az értekezés témájában megjelent magyar nyelvű tudományos közlemény:

1. **A. Majzik**, E. Tombácz, Kölcsönhatások montmorillonit, magnetit, huminsav és kalcium-ion tartalmú összetett vizes diszperziókban, XXVIII. Kémiai Előadói napok, Október 24-25, 2005. Szeged, Program és előadás-összefoglalók, p. 87.

Az értekezés témájában bemutatott magyar nyelvű előadások:

Tanszéki előadás:

Majzik A., *Kölcsönhatások montmorillonit, magnetit, huminsav és kalcium-ion tartalmú összetett vizes diszperziókban*, 2005. október 4. Kolloidkémia Tanszék, Szeged

MTA Munkabizottsági előadás:

Majzik A., *Határfelületi és kolloid kölcsönhatások montmorillonit, vas-oxid, huminsav és kalcium-ion tartalmú szuszpenziókban*, MTA Kolloid- és Anyagtudományi Munkabizottság, 2006. május 25-26-i ülés, Mátrafüred

Országos szakmai fórumon előadás:

Majzik A., Tombácz E.: *Huminsavak diszpergáló-aggregáló hatása agyagásvány/fémoxid (montmorillonit/magnetit) rendszerekben*, előadás, IHSS/HCh-4, 2005. november 19. Budapest

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni **Dr. Dékány Imre** Professzor Úrnak, hogy a Kolloidkémiai Tanszéken lehetővé tette számomra disszertációm elkészítését.

Köszönet illeti témavezetőmet, **Dr. Tombácz Etelka** egyetemi tanárt, aki munkám során mindvégig hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el. Köszönöm mind szakmai, mind személyes támogatását.

Valamint köszönöm **Dr. Szabó Tamásnak**, **Nyergesné Dr. Illés Erzsébetnek**, **Ráczné Kuhn Klárának**, **Téglás Juditnak**, **Juhász Jánosnénak** és a Kolloidkémiai Tanszék munkatársainak szakmai segítségét és baráti támogatását.

Végül köszönöm **családomnak**, hogy munkám során mindvégig mellettem álltak és bíztattak.